

Morphologie, Struktur und Aktivierungsenergie deponierter Cobalt-Nanopartikel unter reaktiven Bedingungen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

vorgelegt von

Stephan Bartling

Rostock, Juli 2015

Betreuer: Dr. Ingo Barke (Universität Rostock)
Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer (Universität Rostock)
Dr. habil. Stefan Vajda (Argonne National Laboratory, USA)

Gutachter: Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer (Universität Rostock)
PD Dr. Wolfgang Harbich (EPF Lausanne, Schweiz)

Tag der Einreichung: 24.07.2015

Tag der Verteidigung: 23.10.2015

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	5
2.1	RHEED – Reflection High-Energy Electron Diffraction	5
2.1.1	Kinematische Streutheorie – Ewald-Konstruktion	6
2.1.2	Struktur- und Formfaktor – Kristallitgrößenbestimmung	9
2.1.3	Streuung an Clustern auf Oberflächen	11
2.2	GISAXS und XANES an Clustern	13
2.2.1	Bildentstehung in GISAXS	13
2.2.2	Partikelgrößenanalyse mit GISAXS	15
2.2.3	Probenzusammensetzung aus XANES	16
2.3	Grundlagen der Reaktionskinetik	17
2.4	Oxidation von Metallen – Kirkendall-Effekt	20
3	EXPERIMENTELLE METHODEN	23
3.1	Das UHV-r-RHEED-System	23
3.2	Erzeugung von metallischen Nanopartikeln	26
3.2.1	Clusterquelle ACIS	27
3.2.2	Magnetron-Sputter-Clusterquelle	28
3.3	Temperaturkalibrierung – Pyrometer <i>vs.</i> Thermoelement	30
3.4	GIXANES/GISAXS/TPRx-Aufbau	33
4	COBALT-CLUSTER UNTER KATALYTISCHEN REAKTIONSBEDINGUNGEN	35
4.1	Große Cluster	36
4.2	Mittlere Cluster	48
4.3	Kleine Cluster	50
4.4	Zusammenfassung und Diskussion – katalytische Bedingungen	52
5	COBALT-CLUSTER AUF OXIDIERTEM SILIZIUM: r-RHEED	59
5.1	Initiale Oxidation deponierter Cobalt-Cluster	59
5.2	Reduktion und Oxidation von Cobaltoxid-Clustern	65
5.3	Cobalt-Cluster auf Aluminiumoxid: Substrateffekt	68
5.4	Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	69
5.5	Zusammenfassung und Diskussion – r-RHEED	73
6	REAKTIONSKINETIK DEPONierter COBALTOXID-NANOPARTIKEL	79
6.1	Effektive Aktivierungsenergien von Cobaltoxid-Clustern	79
6.2	Clustermorphologie mittels TEM	84
6.3	Kristallitgrößenbestimmung mittels RHEED	87
6.4	Zusammenfassung und Diskussion – Reaktionskinetik	89
7	VERGLEICHENDE DISKUSSION DER EXPERIMENTELLEN TECHNIKEN	95

8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	97
A	ANHANG	101
A.1	Kristallstrukturen von metallischem Cobalt und Cobaltoxiden	101
A.1.1	Co (Cobalt)	101
A.1.2	CoO (Cobalt(II)-oxid)	103
A.1.3	Co ₃ O ₄ (Cobalt(II,III)-oxid)	104
A.2	Zusätzliche GIXANES- und GISAXS-Daten	106
A.2.1	Mittelgroße Cluster	106
A.2.2	Kleine Cluster	108
A.3	Temperatur einer dünnen Siliziumdioxid-Membran	111
A.4	Auswertung der RHEED-Aufnahmen	116
A.4.1	Mittelung und Hintergrundabzug	116
A.4.2	Verfolgung von Strukturänderungen mittels r-RHEED	118
A.4.3	Kristallitgrößenbestimmung	119
	Literaturverzeichnis	121
	Eigene Publikationen	137

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ACIS	arc cluster ion source
AFM	atomic force microscopy
ALD	atomic layer deposition
ANL	Argonne National Laboratory
APS	Advanced Photon Source
bcc	body-centered cubic
DWBA	distorted wave Born approximation
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
fcc	face-centered cubic
GISAXS	grazing-incidence small-angle X-ray scattering
GIXANES	grazing-incidence X-ray absorption near edge structure
HAADF	high-angle annular dark-field
hcp	hexagonal close-packed
HV	high vacuum
ML	Monolage
RHEED	reflection high-energy electron diffraction
r-RHEED	reactive RHEED
STEM	scanning transmission electron microscopy
STM	scanning tunneling microscopy
TEM	transmission electron microscopy
TPRx	temperature-programmed reaction
UHV	ultra-high vacuum
UNCD	ultrananocrystalline diamond
XANES	X-ray absorption near edge structure

EINLEITUNG

„Schneller, höher, weiter“¹ – der eigentlich als Motto der Olympischen Spiele aus dem Sport stammende Leitspruch wird heute gerne auf andere Bereiche übertragen. Auch Forschung, Wissenschaft und Technik können sich diesen drei Worten kaum entziehen. Denkt man allerdings an moderne Technologien wie Smartphones, Tablets und Computer müsste es wohl eher „schneller, kleiner, effizienter“ heißen. So fertigt man beispielsweise die Transistoren in Mikroprozessoren bereits seit einiger Zeit mit Strukturen im Nanometerbereich und treibt so die Entwicklung immer weiter voran. Auf diesem Weg der Miniaturisierung bilden neben den meist lithografisch erzeugten Strukturen vor allem dreidimensionale Partikel derselben Größenordnung (Nanopartikel) einen wichtigen Forschungs- und Anwendungsschwerpunkt. Diese Teilchen bestehen aus wenigen bis zu einigen hunderttausend Atomen und werden auch als Cluster bezeichnet. Vor allem bei Durchmessern unterhalb von etwa zehn Nanometern zeigen sie aufgrund ihrer geringen Größe, verbunden mit einem hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, außerordentliche Eigenschaften im Übergangsbereich vom Einzelatom hin zum Festkörper. Bereits heute kommen Nanopartikel z.B. in Farben, Sonnencremes und Speichermedien zum Einsatz und bieten darüber hinaus ein großes Potenzial in der Katalyse. Ein Beispiel ist die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid, die allein durch die Anwesenheit von kleinen Goldpartikeln erheblich erleichtert wird [2, 3, 4]. Das ist besonders überraschend, da Gold als Festkörper chemisch inert ist und somit nicht an Reaktionen teilnimmt. Dieses Vorzeigebeispiel der Katalyse ist nur eine von vielen denkbaren Anwendungen, in denen kleinste Partikel als Nanokatalysatoren wirken.

Die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten haben gemeinsam, dass neben den physikalischen Eigenschaften (z.B. Partikelgröße, Form, Struktur) auch das Verhalten der Nanopartikel in reaktiven Umgebungen eine entscheidende Rolle spielt. Um ein möglichst vollständiges Bild der Nanopartikel unter reaktiven Bedingungen zu erhalten, sind Experimente erforderlich, in denen die Disziplinen Physik und Chemie zusammenwirken.

In der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz mit wohlbekannten experimentellen Methoden aus der Oberflächenphysik verfolgt. Als System dienen hierbei in der Gasphase erzeugte Cobalt-Nanopartikel, die in der Literatur zusammen mit ihren Oxiden als vielversprechende Katalysatoren verschiedener Reaktionen beschrieben werden. So sind metallische Co-Partikel bereits heute der Standardkatalysator im Fischer-

¹ Vorgeschlagen von Pierre de Coubertin nach einer Idee des französischen Dominikanerpaters Henri Didon auf der Schlussitzung des Gründungskongresses des IOC (Internationales Olympisches Komitee): „citius, altius, fortius“ (lateinisch); deutsch: schneller, höher, stärker (im Sprachgebrauch als „schneller, höher, weiter“ benutzt) [1].

Tropsch-Verfahren für die Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe [5, 6, 7]. Daneben zeigen die Cobaltoxide interessante katalytische Eigenschaften wie etwa Cobalt(II)-oxid (CoO) bei der fotokatalytischen Wasserspaltung [8] oder im Falle von Cobalt(II,III)-oxid (Co₃O₄) bei der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan [9, 10, 11] ($\text{C}_6\text{H}_{12} + \frac{x}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12-2x} + x\text{H}_2\text{O}$; $x = 1, 2, 3$). Diese ist eine der Schlüsselreaktionen in der heutigen chemischen Industrie und spielt u.a. in der Produktion von Nylon eine entscheidende Rolle [12, 13, 14]. Eine weitgehend ungeklärte Frage ist die Entwicklung der Clusterstruktur und -morphologie unter Reaktionsbedingungen, welche im Folgenden näher betrachtet werden soll.

Im Rahmen dieser Dissertation erfolgt die Erforschung deponierter Cobalt-Nanopartikel verschiedener Größen unter reaktiven Bedingungen mit einer Kombination sich ergänzender Methoden. Als Reaktionsgase kommen sowohl Modellatmosphären (O₂ und H₂) als auch ein realistisches Gasgemisch zur katalytischen Dehydrierung von Cyclohexan zum Einsatz. Die entstehenden Cobaltoxide werden auf ihre größenabhängige Struktur, Morphologie und Aktivierungsenergie der Umwandlungsreaktionen untersucht. Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der verwendeten Methoden (Kapitel 2) erläutert Kapitel 3 die experimentellen Aufbauten ausgehend von dem in dieser Arbeit entwickelten r-RHEED-System (reactive reflection high-energy electron diffraction). Daran anschließend erfolgt die Vorstellung der experimentellen Ergebnisse, welche sich in drei Abschnitte gliedert:

Struktur und Morphologie von Co-Clustern während der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan

In Zusammenarbeit mit den Gruppen von Stefan Vajda (Argonne National Laboratory, USA) und Peter Lievens (KU Leuven, Belgien) sowie Marga-Martina Pohl (LIKAT, Rostock) wird in Kapitel 4 die Frage der Clusterstruktur und -morphologie während der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan näher beleuchtet. Die Nanopartikel mit einer Größe von 1,4 nm bis 22 nm werden hierfür in der Gasphase produziert und unter Vakuumbedingungen auf Al₂O₃- und UNCD-beschichtete (ultrananocrystalline diamond) Si-Substrate deponiert. Die eigentlichen Reaktionsexperimente unter realistischen Bedingungen erfolgen in einem TPRx-Aufbau (temperature-programmed reaction). Um die Änderungen der Clusterstruktur, -stöchiometrie, -größe und -form sowie den Einfluss des Substratmaterials zu untersuchen, kommt eine Kombination verschiedener Methoden zum Einsatz. Es werden *in-situ*-GISAXS- (grazing-incidence small-angle X-ray scattering) und -GIXANES-Messungen (grazing-incidence X-ray absorption near edge structure) angewendet, um die größen- und substratabhängigen Änderungen der Clustermorphologie und -zusammensetzung unter Reaktionsbedingungen zu ergründen. *Ex-situ*-Methoden wie RHEED und TEM (transmission electron microscopy) kommen zum Einsatz um die Stöchiometrie, Größe und Form der Nanopartikel vor und nach den Reaktionsexperimenten abzubilden. Die gewonnenen Er-

kenntnisse werden in diesem Kapitel zusammengeführt und ergeben ein umfassendes Bild der Co-Cluster unter den Bedingungen der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan.

Co-Cluster auf oxidiertem Silizium: r-RHEED

Anschließend an die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts wird in Kapitel 5 das im Rahmen dieser Arbeit erweiterte r-RHEED-System zur Untersuchung von Cobalt-Nanopartikeln unter reaktiven Bedingungen eingesetzt. So können die Oxidation von metallischen Co-Clustern über CoO zu Co_3O_4 beobachtet und die erforderlichen Umwandlungstemperaturen bestimmt werden. Die erhaltenen Co_3O_4 -Partikel mit Größen zwischen 6 nm und 18 nm lassen sich in einer Wasserstoffatmosphäre zurück zu CoO reduzieren und anschließend erneut oxidieren. Neben der Größenabhängigkeit der beobachteten Umwandlungstemperaturen erfolgt die Diskussion des Einflusses des Substratmaterials und des gewählten Gasdrucks auf die Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion.

Reaktionskinetik deponierter Cobaltoxid-Nanopartikel

Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Reaktionskinetik der reversiblen Reaktionen zwischen den beiden Cobaltoxiden (Co_3O_4 und CoO) der Cluster mit einer Größe von 6 nm bis 18 nm. Hierfür erfolgt die Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergie (E_a) und des präexponentiellen Faktors (A) mithilfe von r-RHEED-Experimenten zur quantitativen Beschreibung der Oxidations- und Reduktionsreaktion. So zeigt sich sowohl für E_a als auch für A eine überraschende Abhängigkeit von der Partikelgröße mit einem qualitativ unterschiedlichen Verhalten für die beiden Reaktionen bei großen Clustern. Mithilfe von TEM-Aufnahmen stellt sich die Clustermorphologie als entscheidender Parameter zur Beschreibung der Eigenschaften von Nanopartikeln in reaktiven Atmosphären heraus. Abschließend erfolgt eine qualitative Erklärung des beobachteten Verlaufs von E_a und A in Bezug auf die Clustergröße und -morphologie sowie die Verknüpfung mit einem einfachen Modell zur Beschreibung von größenabhängigen Partikeleigenschaften.

GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel erfolgt die Vorstellung der theoretischen Grundlagen für die spätere Analyse und das Verständnis der verwendeten Methoden. Zu Beginn wird auf die Beugung von Elektronen an Nanopartikeln auf Oberflächen im RHEED eingegangen, bevor anschließend die Grundlagen der synchrotronbasierten Techniken GISAXS und XANES näher erläutert werden.

2.1 RHEED – REFLECTION HIGH-ENERGY ELECTRON DIFFRACTION

RHEED zählt zu den Standardmethoden für die Untersuchung von Oberflächenstrukturen. Bereits 1928 wendeten Nishikawa und Kikuchi kurz nach der Entdeckung der Elektronenbeugung durch Davison und Germer (1927) diese Technik an. Auch heute ist RHEED noch von großer Bedeutung. Das liegt vor allem daran, dass diese Methode mit der Gasphasenabscheidung zum Wachstum epitaktischer Schichten kompatibel ist und *in-situ*-Messungen während des Aufdampfens möglich sind. Neben der Charakterisierung zweidimensionaler Strukturen kann RHEED zur Untersuchung gewachsener oder deponierter dreidimensionaler Partikel eingesetzt werden [15, 16]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird dieser breite Einsatzbereich um die Untersuchung von Strukturänderungen deponierter Nanopartikel unter reaktiven Bedingungen erweitert (siehe Abschnitt 3.1).

Der schematische Aufbau des Experiments ist in Abbildung 2.1 dargestellt und besteht im Wesentlichen aus einer Elektronenkanone, dem Reaktionsgas in der Vakuumkammer, der Probe und dem Phosphorschirm, auf dem die Beugungsbilder sichtbar sind und mit einer Kamera aufgenommen werden.

Die Elektronenkanone emittiert Elektronen, welche mit einer Hochspannung (typischerweise 10 kV bis 50 kV) beschleunigt und mit einer elektromagnetischen Linse fo-

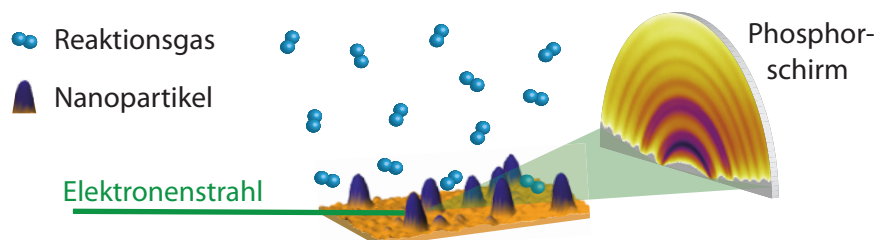


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer RHEED-Messung an deponierten Nanopartikeln unter reaktiven Bedingungen. Zur besseren Sichtbarkeit ist hohe Intensität auf dem Phosphorschirm dunkel dargestellt. Veröffentlicht in [17, SB-2]

kussiert werden. Der Elektronenstrahl trifft unter einem kleinen Winkel von etwa $0,5^\circ$ bis 3° zur Oberfläche auf die Probe. Hier werden die Elektronen von den regelmäßig angeordneten Atomen der Nanopartikel bzw. den Oberflächenatomen gestreut. Unter bestimmten Winkeln kommt es zur konstruktiven Überlagerung, welche auf dem Detektor zu Beugungsringen und/oder Reflexen mit hoher Intensität (in Abbildung 2.1 dunkel dargestellt) führt. Das so entstehende Beugungsbild ist also eine Überlagerung von Signaturen der Kristallstruktur von Nanopartikeln und der Substratoberfläche. Eine einfache Beschreibung der Beugungsbilder unter Vernachlässigung inelastisch gestreuter Elektronen bietet die kinematische Streutheorie, die im Folgenden kurz vorgestellt werden soll.

2.1.1 Kinematische Streutheorie – Ewald-Konstruktion

Beugungstechniken wie RHEED werden dazu benutzt, die Kristallstruktur einer Probe zu untersuchen. Um diese strukturellen Informationen zu erhalten, werden die elastisch am Kristallgitter gestreuten Elektronen analysiert. Mithilfe ihrer räumlichen Verteilung lassen sich die Anordnung der Atome innerhalb der Einheitszelle bestimmen und so Informationen über die kristalline Struktur erhalten. Für eine nähere Betrachtung der Streuprozesse werden die verwendeten Elektronen nach de Broglie als Welle betrachtet. Sie besitzen somit charakteristische Wellenlängen λ und Wellenvektoren \vec{k} , die jeweils vom Impuls \vec{p} abhängen.

Zur Beschreibung von Beugungseffekten an Kristallen gibt es zwei äquivalente Konzepte, die Bragg- und die Laue-Theorie. In beiden Konzepten werden Kristalle als starre periodische Strukturen von mikroskopischen Objekten angesehen. In der Bragg-Theorie betrachtet man die Reflexion der einfallenden Strahlung unter dem Winkel θ an parallelen Gitterebenen mit konstantem Abstand d . Somit lautet die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (2.1)$$

Bei der Beschreibung nach Laue geht man hingegen von einem Kristall, bestehend aus identischen mikroskopischen Objekten, aus, die in einem Bravaisgitter angeordnet sind. Jedes dieser Objekte kann die einfallende Strahlung in alle Richtungen wieder emittieren. Beugungsreflexe werden allerdings nur in Richtungen und bei Wellenlängen beobachtet, für die sich die gestreute Strahlung konstruktiv überlagert. Wird nun ein ganzes Gitter von Streuern betrachtet und das Konzept des reziproken Raumes (Fouriertransformation des realen Kristallgitters) genutzt, so treten Beugungsreflexe genau dann auf, wenn die Laue-Bedingung (2.2) erfüllt ist und \vec{q} gerade gleich dem reziproken Gittervektor \vec{G} ist.

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G} \quad (2.2)$$

Anschaulich lässt sich die Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz mit der Ewald-Konstruktion darstellen. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich dreidimensionale Nanostrukturen untersucht werden, soll hier nur die Bildentstehung an einem dreidimensionalen Kristallgitter beschrieben werden. Bei der Untersuchung von zweidimensionalen Oberflächenstrukturen mittels RHEED ist unter anderem der kleine Einfallswinkel des Elektronenstrahls zu beachten. Eine ausführliche Darstellung der Bildentstehung in dieser Geometrie ist beispielsweise in [18, 19, 20] zu finden.

Werden die Elektronen elastisch am Kristallgitter gestreut, ist der gestreute Wellenvektor \vec{k}' betragsmäßig gleich dem einlaufende Wellenvektor \vec{k}_0 .

$$|\vec{k}'| = |\vec{k}_0| \quad (2.3)$$

Die Gleichungen 2.2 und 2.3 beschreiben somit auch die Quasiimpuls- und Energieerhaltung. Zur Konstruktion der Ewald-Kugel geht man wie folgt vor: Nach der Festlegung des reziproken Gitters wird der Wellenvektor \vec{k}_0 der einfallenden Welle so eingefügt, dass er am Ursprung des reziproken Gitters endet (vgl. Abbildung 2.2). Der Anfangspunkt von \vec{k}_0 ist der Mittelpunkt der Ewald-Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$. Liegen nun reziproke Gitterpunkte auf der Kugel, ist für die entsprechenden Situationen die Laue-Bedingung (2.2) erfüllt. Die Reflexe im beobachtbaren Beugungsbild werden durch Zentralprojektion der Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit dem reziproken Gitter auf dem Schirm erhalten. Der Mittelpunkt der Ewald-Kugel dient dabei als Projektionszentrum.

Eine Veränderung des Einfallswinkels des Elektronenstrahls zur Oberfläche führt zu einem Kippen der Ewald-Kugel um den Endpunkt von \vec{k}_0 und somit zum Erscheinen oder Verschwinden von Beugungsreflexen auf dem Schirm. Gleiches gilt auch bei einer

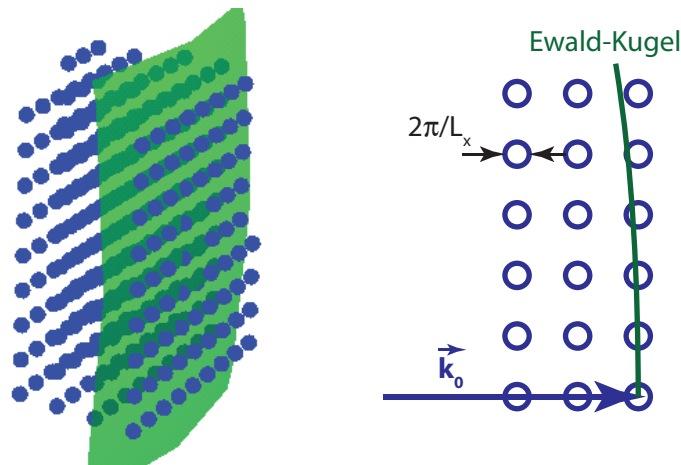


Abbildung 2.2: Die Schnittpunkte der Ewald-Kugel (grün) mit dem 3D-Gitter geben die beobachtbaren Beugungsreflexe an. In der Schnittdarstellung (rechts) sind die reziproken Gitterpunkte aufgrund einer endlichen Partikelgröße verbreitert dargestellt, was in einer charakteristischen Ausdehnung der Beugungsreflexe auf dem Schirm resultiert. Nach [19]

Änderung des azimutalen Einfallswinkels. Das auf dem Phosphorschirm beobachtete Bild ist also eine direkte Projektion des reziproken Gitters.

Die Bildentstehung ist hier ganz analog zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in der Beugungsebene zu betrachten, allerdings mit einem erheblichen Energieunterschied. Beim TEM werden Beschleunigungsspannungen von 80 kV bis 400 kV benutzt, während bei RHEED mit maximal 50 kV, hier typischerweise 25 kV, gearbeitet wird. Dies hat natürlich über den Radius der Ewald-Kugel Einfluss auf das Beugungsbild. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im RHEED ist trotzdem noch groß genug, um Partikel mit einem Durchmesser bis zu einigen 10 nm zu durchdringen. Als Zahlenbeispiel sei hier eine Elektronenenergie von 50 keV genannt, bei der sich eine mittlere freie Weglänge in Materie von etwa 100 nm ergibt [20].

Während ein unendliches Kristallgitter zu punktförmigen Gitterpunkten im reziproken Raum führt, tritt bei einer endlich großen Beugungsregion (z.B. einige nm große Cluster) eine Verbreiterung der reziproken Gitterpunkte auf, die zu ausgedehnten Schnittflächen mit der Ewald-Kugel führt. Es tritt also eine ganze Bandbreite von Streuvektoren \vec{k}' auf, welche die Laue-Bedingung (2.2) erfüllen. Diese Form der Reflexverbreiterung lässt sich über den Formfaktor (siehe Abschnitt 2.1.2) beschreiben. Mithilfe der Dimensionen des 3D-Objektes L_x , L_y und L_z kann die Ausdehnung der reziproken Gitterpunkte auf $2\pi/L_x$, $2\pi/L_y$ bzw. $2\pi/L_z$ bestimmt werden [19]. Dies hat außerdem zur Folge, dass auf dem Beugungsbild mehr Reflexe zu sehen sind, als aufgrund der Ewald-Konstruktion mit punktförmigen Gitterelementen zu erwarten wären (vgl. Abbildung 2.2). Neben diesem von der Größe des Beugungsobjektes abhängenden Effekt gibt es noch weitere Ursachen für die endliche Ausdehnung der beobachteten Reflexe. Hier spielen vor allem die räumliche Ausdehnung des Elektronenstrahls und die Streuung der kinetischen Energie der Elektronen, die eine Ausdehnung der Ewald-Kugel zu einer Kugelschale zur Folge hat, eine entscheidende Rolle. Insgesamt lässt sich die Reflexform und Größe als Faltung aus instrumentellen Voraussetzungen, der endlichen Größe der Beugungsregion und eventuellen kristallinen Fehlorientierungen oder lokalen Verspannungen beschreiben. Unter Beachtung der genannten Anteile, die zur eigentlichen Beugungsreflexform auf dem Schirm führen, lässt sich umgekehrt auch auf die Form der Cluster oder 3D-Inseln schließen. An einem Beispiel ist dies in [21] näher erläutert.

Mehrfach- und inelastische Streuung findet in der kinematischen Streutheorie keine Berücksichtigung. Insgesamt stellt sie eine einfache Beschreibung von Streuprozessen dar, die nur die Position der erwarteten Beugungsreflexe liefert. Um nun trotzdem Aussagen über die Intensität von Reflexen zu treffen, wird das Konzept des Struktur- und Formfaktors im nächsten Abschnitt eingeführt.

2.1.2 Struktur- und Formfaktor – Kristallitgrößenbestimmung

Je nach Wahl des zugrunde liegenden Punktgitters ist im Allgemeinen nicht jeder auf der Ewald-Kugel liegende Gitterpunkt auch im Beugungsbild zu sehen. Dies liegt daran, dass es bei Strukturen mit mehr als einem Atom pro Einheitszelle zur systematischen Auslöschung von Reflexen kommen kann. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 2.3. Bei der einfach kubischen Einheitszelle kommt es zu keinerlei Auslöschungseffekten; es sind also alle Kombinationen der Millerschen Indizes h , k und l erlaubt. Betrachtet man hingegen ein kubisch raumzentriertes Gitter (bcc), so ergeben sich aufgrund der hinzugekommenen atomaren Zwischenlage Auslöschungen für einige Reflexe.

Eine mathematische Beschreibung dieser Auslöschungseffekte bietet das Konzept des Strukturfaktors. Hierfür wird das defektfreie, kristalline Gitter in eine Basis und eine Einheitszelle unterteilt. Der Ortsvektor $\vec{\mathbf{R}}$ ist somit als Summe aus $\vec{\mathbf{r}}_g$ (Vektoren zu jeder Einheitszelle) und $\vec{\mathbf{r}}_k$ (Vektoren zu Basisatomen) definiert.

$$\vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{r}}_g + \vec{\mathbf{r}}_k \quad (2.4)$$

Im Allgemeinen lässt sich die gestreute Welle $\psi(\vec{\mathbf{q}})$ für ein unendlich großes, defektfreies Gitter mit einer Basis als Summe einzelner Wellen mit der Amplitude f_{at} (atomarer Streufaktor) von jeder Atomposition $\vec{\mathbf{R}}$ berechnen [22].

$$\psi(\vec{\mathbf{q}}) = \sum_{\vec{\mathbf{R}}} f_{\text{at}}(\vec{\mathbf{R}}) e^{-i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \quad (2.5)$$

Der Exponentialfaktor mit $\vec{\mathbf{q}}$ als Streuvektor gibt die relative Phase der abgestrahlten Einzelwellen an, wobei sich mit Gleichung 2.4 folgender Zusammenhang ergibt:

$$\psi(\vec{\mathbf{q}}) = \sum_{\vec{\mathbf{r}}_g} \sum_{\vec{\mathbf{r}}_k} f_{\text{at}}(\vec{\mathbf{r}}_g + \vec{\mathbf{r}}_k) e^{-i\vec{\mathbf{q}} \cdot (\vec{\mathbf{r}}_g + \vec{\mathbf{r}}_k)} \quad (2.6)$$

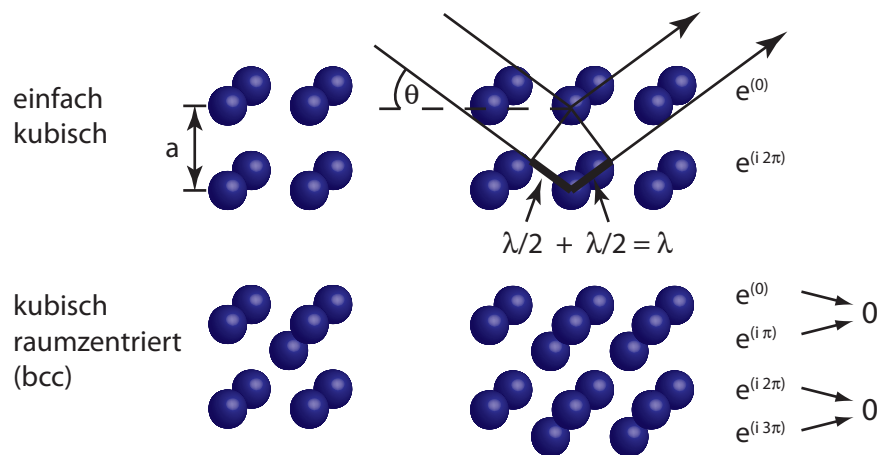


Abbildung 2.3: Auslöschung von Reflexen. Konstruktive Interferenz tritt bei der einfach kubischen Einheitszelle zwischen der oberen und unteren Atomlage auf, während bei der bcc-Struktur die mittlere Atomlage außer Phase streut und den erwarteten Reflex auslöscht. Nach [22]

Im Falle einer identischen Basis für alle Einheitszellen hängt der atomare Beugungsfaktor $f_{\text{at}}(\vec{r}_g + \vec{r}_k)$ nicht von \vec{r}_g ab, sodass eine Separation von Gleichung 2.6 möglich ist.

$$\psi(\vec{q}) = \mathcal{S}(\vec{q}) \cdot \mathcal{F}(\vec{q}) \quad (2.7)$$

Die einzelnen Faktoren lassen sich dann wie folgt ausdrücken.

$$\mathcal{S}(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}_k}^{\text{Basis}} f_{\text{at}}(\vec{r}_k) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_k} \quad (\text{Strukturfaktor}) \quad (2.8)$$

$$\mathcal{F}(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}_g}^{\text{Gitter}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_g} \quad (\text{Formfaktor}) \quad (2.9)$$

Hierbei beschreibt $\mathcal{F}(\vec{q})$ den Formfaktor und $\mathcal{S}(\vec{q})$ den Strukturfaktor in Abhängigkeit von der Basis. Mithilfe des Strukturfaktors lassen sich nun sogenannte Auswahlregeln für die zu erwartenden Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der gewählten Einheitszelle berechnen. Für bestimmte Kombinationen der Millerschen Indizes h , k und l kommt es zur Auslöschung der dazugehörigen Reflexe [22]. Die beobachteten Verhältnisse der Reflexintensitäten sind proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors.

$$I_{hkl} \propto |\mathcal{S}_{hkl}|^2 \quad (2.10)$$

Der Formfaktor als Summe über das gesamte Gitter ist besonders bei kleinen Kristallen (einige nm Ausdehnung) von Interesse. So lassen sich mit seiner Hilfe Aussagen über Form und Abmessung der streuenden Objekte treffen. Die Formfaktorintensität $|\mathcal{F}(\vec{q})|^2$ wächst quadratisch mit der Atomanzahl N , während die Reflexbreite mit $(Na)^{-1}$ sinkt. Je nach Anzahl der Streuer N und Gitterkonstante a in eine bestimmte Kristallrichtung ändert sich die Form der Beugungsreflexe. Bei großen Kristallen hingegen läuft die Intensität gegen unendlich und die Reflexform entspricht nahezu einer Dirac'schen Deltafunktion. So lassen sich kaum zusätzliche Informationen über den streuenden Kristall gewinnen und der Formfaktor ist aufgrund der begrenzten Auflösung experimentell nicht mehr zugänglich.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der mittleren Größe der streuenden Kristallite aus dem Beugungsbild bietet die Scherrer-Gleichung [23].

$$\Delta(2\Theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cos \Theta} \quad (2.11)$$

Hier beschreibt $\Delta(2\Theta)$ die Verbreiterung des Beugungsreflexes durch die endliche Kristallgröße L , K ist eine Konstante in Abhängigkeit von der Kristallform, λ die Wellenlänge und θ der Einfallswinkel analog zur Bragg-Gleichung 2.1. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist die Reflexform eine Faltung aus einem instrumentellen Anteil, der endlichen Größe des beugenden Kristalls und eventuellen kristallinen

Fehlorientierungen oder lokalen Verspannungen. In erster Näherung betrachtet man meist nur $w_{\text{Instr.}}$ als instrumentelle und $\Delta(2\Theta)$ durch die Kristallitgröße verursachte Verbreiterung. Beide sind durch eine Faltung miteinander verknüpft, wobei die kristallitgrößenbedingte Breite durch eine Lorentz-Funktion beschrieben wird, während die instrumentelle Reflexbreite am besten durch eine Gauß-Funktion genähert werden kann. Je nach experimentellen Voraussetzungen ergeben sich für die gemessene Reflexbreite zwei Sonderfälle für die betrachteten Anteile an der Gesamtreflexbreite.

$$w_{\text{Peak}} = w_{\text{Instr.}} + \Delta(2\Theta) \quad (2.12)$$

$$w_{\text{Peak}}^2 = w_{\text{Instr.}}^2 + \Delta(2\Theta)^2 \quad (2.13)$$

So lassen sich wie in Gleichung 2.12 zwei Lorentz-Funktionen überlagern, wenn beispielsweise die auftretende Verbreiterung durch die Größe der endlichen Kristallite überwiegt. Dominiert hingegen die instrumentelle Reflexbreite, können auch zwei Gauß-Profile wie in Gleichung 2.13 angenommen werden [23, 24]. Ist keine dieser Näherungen anwendbar, lässt sich die Faltung aus einer Gauß-Kurve und einer Lorentz-Kurve mathematisch mit einem Voigt-Profil beschreiben [25].

2.1.3 Streuung an Clustern auf Oberflächen

Nachdem im vorherigen Abschnitt der Streuprozess an dreidimensionalen Kristallen mit der Theorie nach Bragg bzw. Laue erläutert wurde, sollen im Folgenden die verschiedenen Streuszenarien und ihre Auswirkung auf das zu beobachtende RHEED-Bild betrachtet werden.

In Abbildung 2.4 sind vier RHEED-Bilder zu sehen und den entsprechenden Oberflächen zugeordnet. So zeigt Abbildung 2.4a das RHEED-Bild einer nahezu ideal ebenen einkristallinen Si(111) 7×7 -Oberfläche [18]. Hieran lassen sich die verschiedenen Bildelemente einer typischen RHEED-Aufnahme erläutern. Die Grenzlinie zwischen sichtbarem RHEED-Bild und Hintergrund wird als Horizont bezeichnet und liegt in einer Ebene mit der Probenoberfläche. Ebenfalls ist der direkte Strahl zu sehen, welcher aufgrund der Ausdehnung des Elektronenstrahls, des geringen Einfallswinkels und der dünnen Probe an dieser vorbei direkt auf den Schirm trifft. Um den direkten Strahl ist eine Ringstruktur erkennbar, die in allen Bildern auftritt. Diese wird in der Elektronenkanone durch Beugungserscheinungen an der Blendenöffnung des Wehnelt-Zylinders hervorgerufen [26]. Die eigentlichen Beugungsreflexe sind im Fall einer zweidimensionalen einkristallinen Oberfläche auf Ringen angeordnet. Da die Si(111) 7×7 wohlbekannt ist [27, 28], dient sie als Referenzstruktur zur Kalibrierung der beobachteten reziproken Gitterabstände auf dem Schirm [29, 18].

Im Vergleich zur ebenen Oberfläche unterscheiden sich die RHEED-Bilder an dreidimensionalen Strukturen in Abbildung 2.4b, c und d deutlich. Hier hängt das spezifische Beugungsbild vor allem von der Ausrichtung der Cluster oder 3D-Inseln ab. So sind die Goldsilizid-Partikel in Abbildung 2.4b epitaktisch ausgerichtet [18, 15]

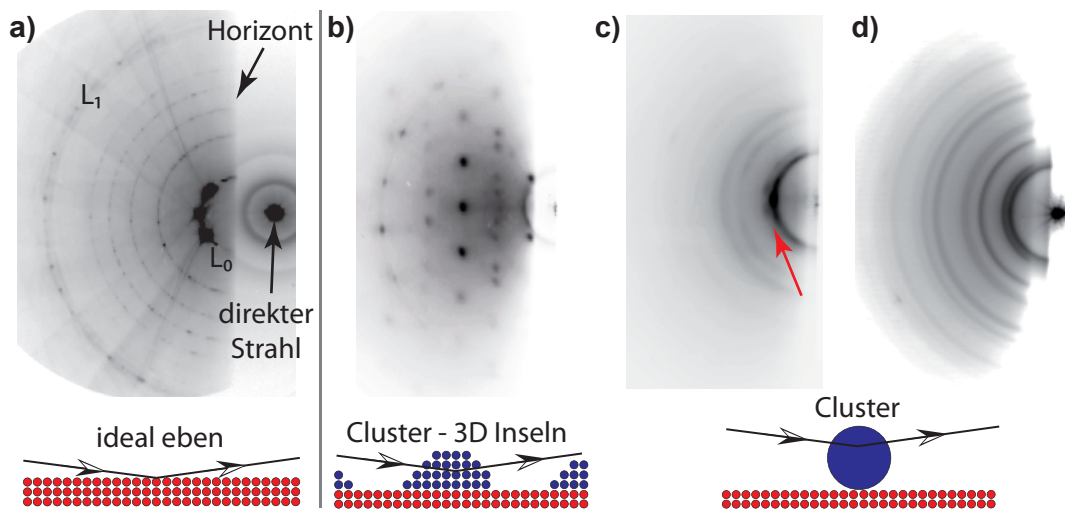


Abbildung 2.4: RHEED-Aufnahmen verschiedener realer Oberflächen. Hohe Intensität ist dunkel dargestellt. Bei einer ideal ebenen einkristallinen Oberfläche (hier: Si(111) 7×7) besteht das RHEED-Bild aus punktförmigen Reflexen angeordnet auf Ringen (a). Bei epitaktisch ausgerichteten Strukturen (hier: AuSi-Nanopartikel) wie in (b) erhält man Reflexe ähnlich der TEM-Beugung [18, 15]. Bei deponierten Clustern sind Ringstrukturen im RHEED-Bild sichtbar. Für bevorzugt mit einer Ebene auf der Oberfläche angeordnete Partikel (hier: Ag-Cluster) ergeben sich wie in (c) strukturierte Ringe (roter Pfeil), während bei einer komplett zufälligen Orientierung (hier: CoO-Cluster) unstrukturierte Ringe auftreten (d).

und es entsteht ein Beugungsbild vergleichbar mit dem einer TEM-Aufnahme in der Beugungsebene (siehe Kapitel 2.1.1); alle Kristallite sind gleich ausgerichtet und die Position der Beugungsreflexe lässt sich mithilfe der Ewald-Konstruktion berechnen.

Sind die Partikel nun zufällig auf der Oberfläche angeordnet, beobachtet man eine charakteristische Ringstruktur wie in Abbildung 2.4d am Beispiel von CoO-Clustern gezeigt. Dieses Debye-Scherrer-Ringmuster entsteht analog zur Pulverdiffraktometrie durch die Streuung der Elektronen an ungeordneten kleine Kristallite, in diesem Fall den Nanopartikeln. Unter welchem Winkel die Beugungsringe auftreten, lässt sich mithilfe der Bragg-Bedingung (2.1) berechnen [30]. Der Radius der Ringe entspricht also der Länge des Streuvektors \vec{q} . Die relativen Intensitäten der Ringe werden im Rahmen dieser Arbeit mithilfe der Software *PowderCell* 2.3 [31, 32] berechnet. Grundlage hierfür bildet die Proportionalität der Streuintensität I_{hkl} zum Betragsquadrat des Strukturformfaktors S_{hkl} des zugrundeliegenden Kristallgitters (vgl. Gleichung 2.10). Für die verschiedenen Elemente sind die atomaren Streufaktoren f_{at} hinterlegt, sodass auch zusammengesetzte Strukturen wie Oxide berücksichtigt werden. Mehrfach- oder inelastische Streuprozesse werden hier nicht betrachtet, können aber zu Abweichungen der berechneten Intensitäten führen. Zwar stammt die Software aus der klassischen Pulverdiffraktometrie mithilfe von Röntgenstrahlung, wird aber trotzdem genutzt, um starke Reflexe zu identifizieren und mit den RHEED-Aufnahmen zu vergleichen. Hier-

bei kommt $\lambda = 0,07 \text{ \AA}$ als typische Wellenlänge der Elektronen im RHEED (Beschleunigungsspannung 25 kV) zum Einsatz.

Einen Sonderfall bildet die in Abbildung 2.4c gezeigte RHEED-Aufnahme. Hier ist ein strukturiertes Ringmuster zu sehen, welches durch Silber-Nanopartikel verursacht wird, die vorwiegend mit einer Facette auf dem Substrat liegen, azimuthal aber keine bevorzugte Ausrichtung aufweisen [26, 33, 16]. Solche Beugungsmuster lassen sich durch die Rotation des reziproken Gitters in der Ewald-Konstruktion um eine bestimmte Ebene und eine Überlagerung der einzelnen Ausrichtungen berechnen, sollen hier aber nicht weiter betrachtet werden.

2.2 GISAXS UND XANES AN CLUSTERN

Neben der Streuung von Elektronen werden im Rahmen dieser Arbeit auch synchrotronbasierte Methoden wie GISAXS (grazing-incidence small-angle X-ray scattering) und XANES (X-ray absorption near edge structure) in Kooperation mit der Gruppe von Stefan Vajda (Argonne National Laboratory – ANL) eingesetzt, um Nanopartikel unter reaktiven Bedingungen in ihrer Form, Größe und Zusammensetzung zu charakterisieren. Dieser Abschnitt umreißt kurz die theoretischen Grundlagen der beiden Verfahren.

2.2.1 Bildentstehung in GISAXS

GISAXS wurde ursprünglich von Levine et al. [34] eingesetzt, um das Wachstum von dünnen Schichten zu untersuchen. In dieser Methode werden die zugänglichen Größenordnungen der Kleinwinkelstreuung mit der Oberflächensensitivität von Streuprozessen im streifenden Einfall kombiniert. Somit eignet sich GISAXS hervorragend, um deponierte Nanopartikel auf den verschiedensten Oberflächen zu untersuchen. Aufgrund des streifenden Einfalls ist ähnlich wie in RHEED eine große Teilchenzahl am Streuprozess beteiligt. Während RHEED bei einer Wellenlänge von etwa $0,07 \text{ \AA}$ arbeitet, nutzt GISAXS Röntgenstrahlung mit $\lambda \approx 1,5 \text{ \AA}$, wodurch diese Methode sensitiv für die Partikelform, aber nicht die kristalline Struktur ist. Das erhaltene Streubild lässt somit Rückschlüsse auf die mittlere Größe und Form der Partikel sowie deren Anordnung auf der Oberfläche zu. In Abbildung 2.5 wird eine schematische Darstellung der Streugeometrie im GISAXS-Experiment gezeigt. Unter einem kleinen Winkel α_i fällt ein monochromer Röntgenstrahl \vec{k}_i (Wellenzahl $k_0 = 2\pi/\lambda$) der Wellenlänge λ auf die Probe. Der Röntgenstrahl wird in Vorwärtsrichtung (θ_f, α_f) entlang von \vec{k}_f gestreut. θ_f beschreibt hierbei die horizontale (gelb) und α_f die vertikale (blau) Ablenkung. Intensitätsprofile in diese Richtungen lassen im Fall der deponierten Cluster

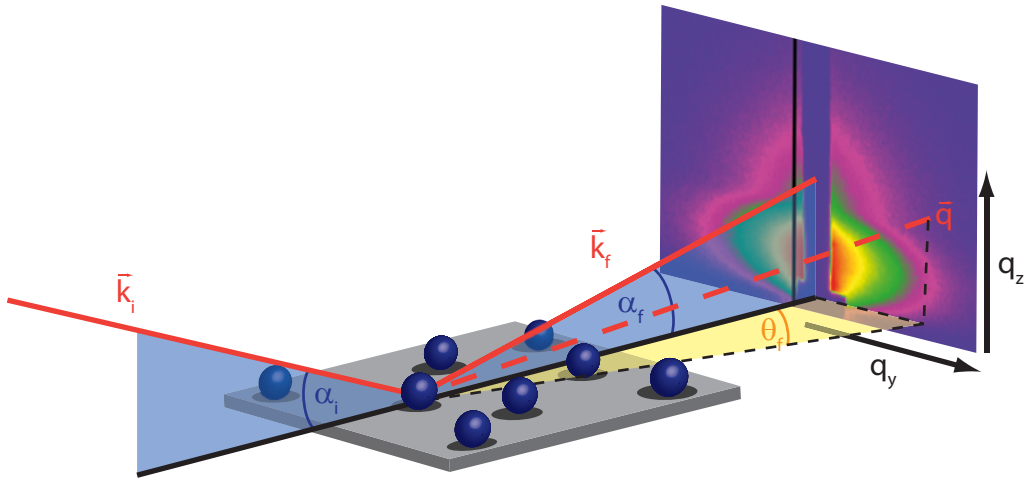


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Streugeometrie in GISAXS. Nach [35]

Rückschlüsse auf deren horizontale (Breite) und vertikale (Höhe) Ausdehnung zu. Die Komponenten des Streuvektors \vec{q} können wie folgt beschrieben werden:

$$\vec{q} = (q_x, q_y, q_z) = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Das entstehende Streubild wird von einem 2D-Detektor aufgezeichnet. Die Streuintensität $I(\vec{q})$ für Partikel auf einer Oberfläche lässt sich als Produkt des Formfaktors $\mathcal{F}(\vec{q})$ und des Strukturfaktors $\mathcal{S}(\vec{q})$ schreiben [36, 37].

$$I(\vec{q}) = \langle |\mathcal{F}(\vec{q})|^2 \rangle \mathcal{S}(\vec{q}) \quad (2.15)$$

Der Strukturfaktor enthält hierbei Informationen über die räumliche Anordnung der Partikel auf der Oberfläche und ihre laterale Korrelation. Der Formfaktor hingegen beschreibt ihre Form, Größe und Orientierung auf der Oberfläche. In einfacher Bornscher Näherung ließe sich $\mathcal{F}(\vec{q})$ als Fouriertransformierte der Einhüllenden der Streuobjekte beschreiben [37]. Hierbei werden jedoch Streubeiträge von reflektierten Röntgenstrahlen vernachlässigt, die aufgrund der speziellen GISAXS-Geometrie unter kleinen Einfallswinkeln entscheidend zum Streubild beitragen. Eine Berücksichtigung dieser Beiträge in der theoretischen Beschreibung von GISAXS-Bildern wird mithilfe der „distorted wave Born approximation“ (DWBA) erzielt [38, 39, 35, 40]. Die hierin beschriebenen Streuszenarien sind in Abbildung 2.6 veranschaulicht. So werden neben dem einfachen Streuprozess (Term 1) auch die Streuung nach Reflexion (Term 2), die Reflexion nach Streuung (Term 3) sowie die Reflexion gefolgt von Streuung und erneuter Reflexion (Term 4) berücksichtigt. Die entstehenden Wellenfronten interferieren kohärent und können zu einem effektiven Formfaktor $\mathcal{F}_{DWBA}(\vec{q})$ zusammengefasst werden. Eine ausführliche mathematische Beschreibung ist in [35, 40] zu finden.

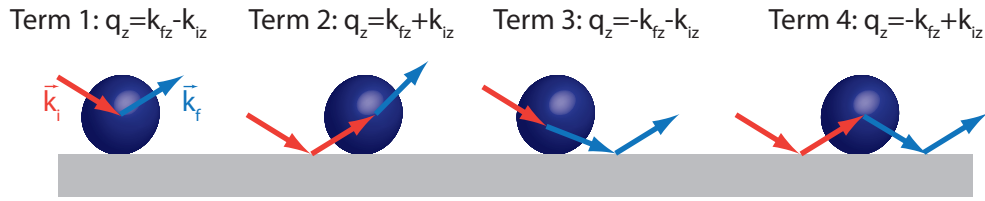


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der verschiedenen Streuszenarien in der DWBA Näherung. Nach [35]

Für einfache Partikelformen lässt sich der Formfaktor auch analytisch unter Ausnutzung von Symmetrien herleiten; eine Übersicht ist in [40, 41, 42] verfügbar. Auch der Strukturfaktor für isotrope Teilchenanordnungen kann der Literatur [41, 42] entnommen werden. Aufgrund der komplexen Streuvorgänge in GISAXS ist die Einbeziehung anderer experimenteller Methoden wie TEM oder AFM (atomic force microscopy) bei der Datenanalyse und Interpretation der Ergebnisse hilfreich.

Unter Annahme eines Struktur- und Formfaktors lassen sich nun GISAXS-Bilder simulieren und mit den experimentell erhaltenen Aufnahmen vergleichen. So können statistisch relevante Aussagen über Form, Größe und Anordnung des untersuchten Partikelensembles getroffen werden. Für die komplexe Simulation stehen zahlreiche Softwarepakete zur Verfügung; zwei Beispiele sind *IsGISAXS* [41] oder *IRENA* [43]. Im Rahmen der Kollaboration mit Stefan Vajda (ANL) werden mithilfe der GISAXS-Messungen Partikelgrößen bestimmt. Ein kurzer Überblick zur Partikelgrößenanalyse wird im folgenden Abschnitt gegeben.

2.2.2 Partikelgrößenanalyse mit GISAXS

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, können GISAXS-Bilder unter Berücksichtigung der verschiedenen Streuszenarien und einiger Annahmen über die Streuobjekte simuliert werden. Die Simulation eines kompletten Streubildes ist allerdings sehr aufwendig, sodass man sich häufig auf die Berechnung einzelner Schnitte in horizontaler (q_y) oder vertikaler Richtung (q_z) beschränkt. So lassen sich beispielsweise Informationen über die Teilchenausdehnung in die jeweilige Richtung erhalten. Die Auswertung der GISAXS-Experimente erfolgte durch Chunrong Yin (ANL), wofür er das Softwarepaket *IRENA* [43, 44] verwendete. Das genutzte Verfahren soll hier kurz beschrieben werden.

Die Streuintensität $I(q)$ von n Teilchenpopulationen basiert auf der Kleinwinkelstreuung von Partikeln [45, 46] und wird in *IRENA* mit Formel 2.16 errechnet [43].

$$I(q) = \sum_n |\Delta\rho_n|^2 S_n(q) \sum_{i_n} |\mathcal{F}_n(q, D_{i_n})| V_n(D_{i_n}) f_n(D_{i_n}) \Delta D_{i_n} \quad (2.16)$$

Hierbei beschreibt $|\Delta\rho|^2$ den Streukontrast, $S(q)$ den Strukturfaktor, $\mathcal{F}(q)$ den Formfaktor und $V(D)$ das Volumen der Partikel. $f(D)$ ist die Volumengrößenverteilung, wobei

der Index i eine Einteilung in Größenklassen der Breite ΔD_i vornimmt. Anstelle einer Integration über eine kontinuierliche Größenverteilung wird hier die Summe über ein diskretes Größenhistogramm ausgeführt [43].

Um nun eine Größenverteilung zu erhalten, passt das Programm die Verteilungsfunktion $f(q)$ an die experimentellen Daten (ausgewählte Schnitte im GISAXS-Bild) an. Der Strukturfaktor wird im Grenzfall verdünnter Systeme mit $S(q) \approx 1$ genähert [43]. Für den Formfaktor sind verschiedene Teilchengometrien verfügbar (z.B. Kugel, Zylinder, Spheroid). Außerdem wird eine Form der Größenverteilung (z.B. Gauß, Log-Normal, Schulz-Zimm) angenommen. Die Verteilungsfunktion liefert also eine Größenverteilung der Partikel entlang der gewählten Richtung.

2.2.3 Probenzusammensetzung aus XANES

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (X-ray absorption near edge structure) gehört zu den Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie und wird meist zur Untersuchung von Festkörperoberflächen und Atomen oder Molekülen auf diesen eingesetzt. Grundlage dieses Verfahrens ist das Auftreten von Röntgen-Absorptions-Kanten beim Herausschlagen von stark gebundenen, kernnahen Elektronen in einen unbesetzten Zustand. Als Strahlungsquelle dient ein Synchrotron, aus dessen großen Wellenlängenbereich monochromatische Röntgenstrahlung herausgefiltert wird. Beim Erreichen der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen steigt die Röntgenabsorption schlagartig an. Der freie kernnahe Zustand hat nur eine kurze Lebensdauer und kann mittels des Auger-Prozesses oder durch den Einfang eines Elektrons einer anderen Schale bei gleichzeitiger Abgabe eines Fluoreszenzphotons wieder besetzt werden. Experimentell lassen sich beide Prozesse zur indirekten Bestimmung der Röntgenabsorption verwenden [47].

Ein typisches Absorptionsspektrum, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, lässt sich in drei charakteristische Bereiche unterteilen [48]:

- Die Absorptionskante, bei der gerade genug Energie für den ersten Anregungsprozess zur Verfügung steht. Sie erstreckt sich über wenige eV und ihre Form wird bestimmt durch Vielkörper-, Zustandsdichte- und/oder Kernexzitoneneffekte.
- Hieran anschließend folgt der XANES-Bereich über einige zehn eV. In diesem Bereich haben die Elektronen genug Energie, um ungebundene Zustände zu erreichen; ihre Wellenlänge liegt allerdings oberhalb des mittleren Atomabstandes. Hierdurch werden die Elektronen stark an den umliegenden Elektronen gestreut. Effekte der Mehrfachstreuung an den umliegenden Nachbarn dominieren somit diesen Energiebereich.

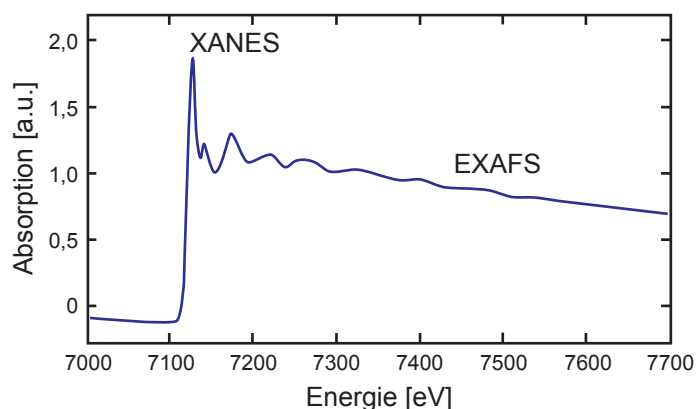


Abbildung 2.7: Typisches Absorptionsspektrum einer FeO-Probe [49]. Neben der Absorptionskante sind die XANES- und EXAFS-Bereiche zu sehen.

- Bei größeren Energien wird die Wellenlänge der Elektronen kleiner als der mittlere Atomabstand. Somit dominiert hier die Einfachstreuung. Dieser Energiebereich wird als EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) bezeichnet und dient zur Bestimmung von Art, Anzahl und Entfernung der Nachbaratome in Flüssigkeiten oder Festkörpern.

Im Rahmen dieser Arbeit wird XANES, ebenfalls in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Stefan Vajda (ANL), für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von deponierten Nanoteilchen genutzt. Die Lage der Absorptionskante gibt Auskunft über das Element und die Nahkantenstruktur über seine chemische Bindung. Ein weiterer Vorteil von XANES ist die Möglichkeit der *in-situ*-Untersuchungen in reaktiver Atmosphäre. So lässt sich beispielsweise der Oxidationszustand von Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen verfolgen [47]. Da die XANES-Spektren durch den Einfluss der Mehrfachstreuung theoretisch recht schwierig zu beschreiben sind, wird häufig der Vergleich mit Spektren bekannter Referenzen durchgeführt [48, 49]. Eine Linearkombination dieser Referenzen liefert die Zusammensetzung der untersuchten Probe.

Um die Kombination von XANES mit GISAXS zu ermöglichen, arbeitet man bei dem in der Gruppe von Stefan Vajda (ANL) verwendeten Aufbau im streifenden Einfall der Röntgenstrahlung auf die Probe. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Bezeichnung GIXANES (grazing-incidence X-ray absorption near edge structure) für die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie verwendet. Zur Detektion der Röntgenabsorption wird die integrierte Fluoreszenz registriert. Der detaillierte experimentelle Aufbau ist in Kapitel 3.4 näher beschrieben.

2.3 GRUNDLAGEN DER REAKTIONSKINETIK

Die Reaktionskinetik beschäftigt sich als Teilbereich der physikalischen Chemie mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen. Die grundlegende Größe in der Kinetik ist die Reaktionsgeschwindigkeit v , welche angibt, wie viele Teilchen pro Zeit in einer

chemischen Reaktion umgesetzt werden. Als einfaches Beispiel soll die Reaktion des Eduktes E in die Produkte F und G angenommen werden.



Hier lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit v nun als Abnahme der Konzentration von E beschreiben.

$$v = -\frac{d[\text{E}]}{d[t]} = k[\text{E}]^n \quad (2.18)$$

Ebenso ist v gleich dem Produkt aus der Reaktionskonstanten k und der Konzentration $[\text{E}]^n$. Je nach dem zugrunde liegenden Reaktionsprozess kann v somit unterschiedlich stark von der Konzentration $[\text{E}]$ abhängen, was über die Reaktionsordnung n beschrieben wird. Eine Übersicht des Verhaltens von v für Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

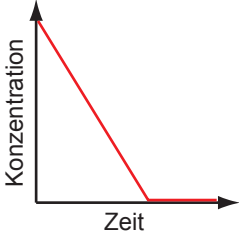
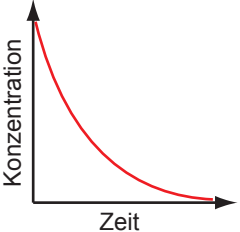
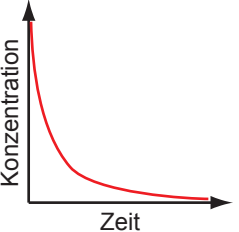
Reaktion	0. Ordnung	1. Ordnung	2. Ordnung
Reaktionsgeschwindigkeit	$v = -\frac{d[\text{E}]}{dt} = k$	$v = -\frac{d[\text{E}]}{dt} = k[\text{E}]$	$v = -\frac{d[\text{E}]}{dt} = k[\text{E}]^2$
Konzentration vs. Zeit			
integrierte Reaktionsgeschwindigkeit	$[\text{E}] = [\text{E}]_0 - k \cdot t$	$\ln[\text{E}] = \ln[\text{E}]_0 - k \cdot t$	$\frac{1}{[\text{E}]} = \frac{1}{[\text{E}]_0} + k \cdot t$

Tabelle 2.1: Übersicht der Ordnung einer chemischen Reaktion. Nach [50]

Bei einer Reaktion 0. Ordnung ist v unabhängig von $[\text{E}]$ und die Konzentration nimmt linear mit der Zeit ab bis E aufgebraucht ist. Dies ist häufig der Fall, wenn eine zum Fortschreiten der Reaktion benötigte Substanz (z.B. eine Oberfläche oder ein Katalysator) mit den Reaktionspartnern gesättigt ist. Eine Erhöhung der Stoffkonzentration $[\text{E}]$ hätte hier keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit v . Bei einer Reaktion 1. Ordnung hängt v von der Konzentration des Reaktanten E ab. Eine Auftragung von $\ln[\text{E}]$ gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit dem Anstieg $-k$. Beispiele für diese Reaktionsordnung sind radioaktive Zerfallsprozesse. Über die Reaktionen 2. Ordnung, wozu die meisten bimolekularen Reaktionen zählen, lässt sich dieses Konzept bis zur n -ten Ordnung fortsetzen [51].

Neben der Reaktionsordnung beeinflussen noch weitere Faktoren wie der Aggregatzustand, der Druck, die Anwesenheit von Katalysatoren und die Temperatur die Re-

aktionsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten k wird mithilfe der Arrhenius-Gleichung beschrieben [51, 52].

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (2.19)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante und E_a die Aktivierungsenergie, welche eine energetische Barriere darstellt, die bei einer chemischen Reaktion überwunden werden muss. A ist der präexponentielle oder Frequenzfaktor, der in erster Näherung als temperaturunabhängig angesehen wird. Mithilfe der Stoßtheorie lässt sich A als Produkt aus Stoßzahl und Orientierungsfaktor ausdrücken und gibt somit die maximale Zahl erfolgreicher Zusammenstöße an, die zur Bildung der Produkte führen. Bei unendlich hoher Temperatur oder einer Aktivierungsenergie von 0 (Reaktion ohne energetische Barriere) wäre A gerade gleich der Reaktionskonstanten [53]. Über eine Bestimmung von $k(T)$ lassen sich somit die Aktivierungsenergie E_a und der Frequenzfaktor A berechnen.

In erster Linie sind die bis hier vorgestellten Zusammenhänge der Reaktionskinetik für Gasphasenreaktionen etabliert. Eine Übertragung auf Festkörperreaktionen ist in Grenzen möglich und soll im Folgenden kurz diskutiert werden.

Eine wesentliche Einschränkung gegenüber den Gasphasenreaktionen bringt die feste Anordnung der Atome im Festkörper auf einem Kristallgitter mit sich. Hier können sich die Reaktionspartner nicht mehr frei im Raum bewegen, sondern müssen über Diffusionsprozesse zum Reaktionsort (Grenz- oder Oberfläche) gelangen. Somit ist die Diffusion häufig der geschwindigkeitslimitierende Reaktionsschritt. Da ein Teil der Reaktanten und Produkte in fester Form vorliegen, lässt sich auch das Konzept der veränderlichen Konzentration nicht auf die Festkörperreaktionen anwenden. Diese wird durch „Stoffmenge“ bzw. den bereits „reagierten Anteil“ α des Eduktes ersetzt und ermöglicht somit eine abgewandelte Form der Definition der Reaktionsgeschwindigkeit [54].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.20)$$

$k(T)$ ist hier die aus der Gasphase bekannte Reaktionskonstante (vgl. Gleichung 2.18), deren Temperaturabhängigkeit über die Arrhenius-Gleichung (2.19) beschrieben wird. $f(\alpha)$ beschreibt das Reaktionsmodell, womit den speziellen Gegebenheiten im Festkörper Rechnung getragen wird. Hier existieren verschiedene komplexe Modellfunktionen, die mit unterschiedlichen Annahmen Reaktionen von Festkörpern beschreiben. Als Beispiele seien Modelle basierend auf der Produktbildung durch Nukleation (Avrami-Erofeyev) oder Diffusion (Jander) genannt. Eine Übersicht der verschiedenen Modellfunktionen ist unter anderem in [54] zu finden.

Analog zu den Gasphasenreaktionen gibt es auch hier die Möglichkeit der Einordnung nach der klassischen Reaktionsordnung n . Dann wird die zeitliche Änderung des reagierten Anteils α geschrieben als

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.21)$$

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Stoffmenge, gilt $n = 0$ und $f(\alpha)$ wird zu 1. Es handelt sich dann wieder um eine Reaktion 0. Ordnung.

Auch wenn der Einsatz der Arrhenius-Gleichung in der Festkörperkinetik durchaus kritisch diskutiert wird [55, 56], liefert die Angabe von E_a und A gute Vergleichswerte für die Reaktivität eines Systems und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei E_a ist zu beachten, dass es sich um eine scheinbare (engl.: *apparent* E_a) oder effektive Aktivierungsenergie handelt, die alle Schritte bis zur Bildung der Produkte mit einbezieht. So sind beispielsweise Dissoziationsprozesse von Gasen an der Oberfläche des Festkörpers oder Diffusionsprozesse im Festkörper enthalten. Auch lässt sich der präexponentielle Faktor A nicht mehr über die Stoßtheorie erklären, sondern wird als Frequenz des Auftretens einer Reaktionssituation aufgefasst [56].

2.4 OXIDATION VON METALLEN – KIRKENDALL-EFFEKT

Als Oxidation wurde ursprünglich die Reaktion eines Stoffes mit Sauerstoff bezeichnet. In der heutigen Definition beschreibt die Oxidation eine chemische Reaktion, bei der ein Elektron abgegeben wird und sich die Oxidationszahl erhöht [52]. Ein anderer Stoff (häufig Sauerstoff) nimmt das Elektron auf und wird somit reduziert.

Bei der Oxidation von Metallen unterscheidet man im wesentlichen zwei Mechanismen anhand der Temperatur. Bei der Niedertemperaturoxidation (etwa bis Raumtemperatur) kommt es anfangs zu einer schnellen initialen Oxidation, gefolgt von einer langsamen (meist logarithmisch verlaufenden) weiteren Oxidation. Maßgebend und beschränkend ist hier die Diffusion von Ionen und Elektronen, wie sie in der Theorie von Cabrera und Mott beschrieben wird [57].

Allgemein lässt sich die Oxidation von Metallen in einer Sauerstoffatmosphäre nach dem Modell von Fromhold beschreiben [58]. Hierbei treten die folgenden Teilschritte auf:

- dissoziative Adsorption von Sauerstoffmolekülen aus der Gasphase auf die Metalloberfläche,
- Oxidation der Oberflächenatome,
- Ionisation der adsorbierten Sauerstoff- und Metallatome an der Oxid-Metall-Grenzfläche,
- Einlagerung von Metallionen in die Oxidschicht an der Metall-Oxid-Grenzfläche,
- Diffusion von Metallionen innerhalb der Oxidschicht,
- Reaktion der Metallionen mit Sauerstoffionen zum Metalloxid.

Bei höheren Temperaturen lässt sich die Oxidation hauptsächlich durch thermisch aktivierte Ionendiffusion beschreiben, die zu einem Wachstum der Oxidschicht beiträgt.

Der kinetisch limitierende Faktor ist dann neben dem Vorhandensein von Sauerstoff (O_2 -Partialdruck) vor allem die Diffusion von Metall- und Sauerstoffionen [59].

Im Falle der Oxidation von Nanopartikeln lässt sich ebenfalls das Modell von Fromhold anwenden [60, 58]. Als Besonderheiten sind hier das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis oder die Bildung bestimmter Facetten [61], welche die dissoziative Adsorption von Sauerstoff beeinflussen können, zu beachten. Insgesamt geht man allerdings auch hier davon aus, dass die Reaktionskinetik nach der Bildung einer äußeren dünnen Oxidschicht, ähnlich wie beim Festkörper, vor allem durch die Diffusion von Sauerstoff- und Metallionen bestimmt wird [60].

Reagieren nun zwei Stoffe mit unterschiedlichem Diffusionsvermögen miteinander, so wird das Wachstum der resultierenden Produktschicht in eine Richtung schneller ablaufen als in die andere. Dieses Phänomen wird als Kirkendall-Effekt bezeichnet und wurde zuerst 1939 am System Kupfer/ α -Messing beschrieben [62, 63]. Aufgrund einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit von Zink konnte eine Schrumpfung des mit Kupfer umgebenen Messingkerns beobachtet werden [64]. Praktische Bedeutung hat der Kirkendall-Effekt vor allem für die Stabilität von Metallverbindungsstellen, da durch die Diffusionsprozesse auch charakteristische Löcher nahe der Phasengrenze entstehen können und die Verbindung schwächen.

Neben diesem makroskopischen Erscheinungsbild tritt der Kirkendall-Effekt auch bei Nanopartikeln auf. So konnte 2004 von Yin et al. gezeigt werden, dass bei der Oxidation von Cobalt-Nanopartikeln hohle Nanoteilchen entstehen [66]. Dies wird mit dem „nanoscale“-Kirkendall-Effekt, also der schnelleren Diffusion von Co-Atomen nach außen, verglichen mit der langsamen Sauerstoffdiffusion nach innen erklärt [67, 68, 69]. Als treibende Kraft für die Bildung hohler Strukturen wird der radiale Konzentrationsgradient in den kugelförmigen Nanopartikeln angeführt. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 2.8 zu sehen. In der Folge konnte die Bil-

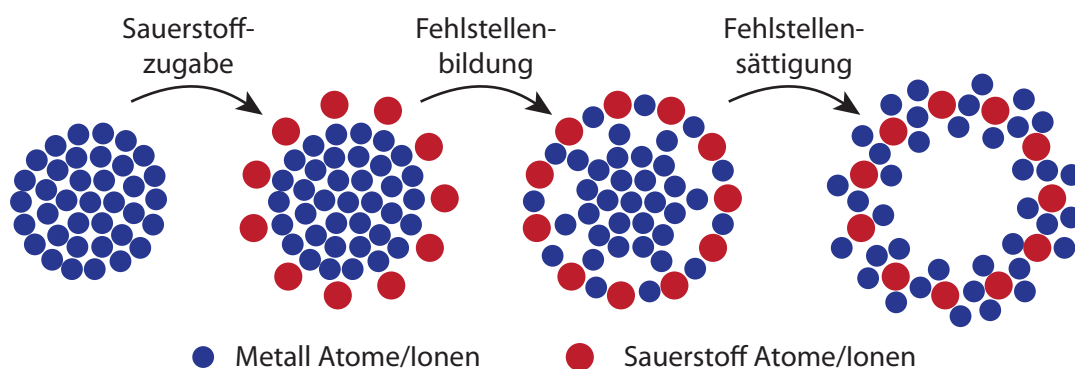


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des „nanoscale“-Kirkendall-Effekts. Die Metallatome des Nanoteilchens reagieren mit dem Sauerstoff. Da sie schneller nach außen als die Sauerstoffatome nach innen diffundieren, kommt es zur Bildung von Fehlstellen, wodurch am Ende ein hohles Nanoteilchen entsteht. Nach [65]

derung hohler Nanoteilchen für verschiedene Materialien wie Co, Al, Cu, Fe und Ni beobachtet werden [66, 70, 71, 72]. Dies macht den Kirkendall-Effekt zu einem universellen Konzept, das unter anderem bei der Herstellung von Nanoröhrchen zum Einsatz kommt [73].

EXPERIMENTELLE METHODEN

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden, beginnend mit der modifizierten RHEED-Anlage vorgestellt. So sind mit dem neuen Aufbau Experimente bei höheren Kammerdrücken möglich, die eine Verfolgung der Struktur von Nanopartikeln unter reaktiven Bedingungen erlauben. Weiterhin erfolgt eine Beschreibung der eingesetzten Clusterquellen und der berührungslosen Temperaturmessung mittels Pyrometer. Abschließend wird der verwendete Aufbau bei den Experimenten am Synchrotron erläutert.

3.1 DAS UHV-r-RHEED-SYSTEM

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten Cluster-Substrat-Systeme mittels RHEED wird die in Abbildung 3.1 gezeigte Vakuumanlage verwendet. Sie besteht

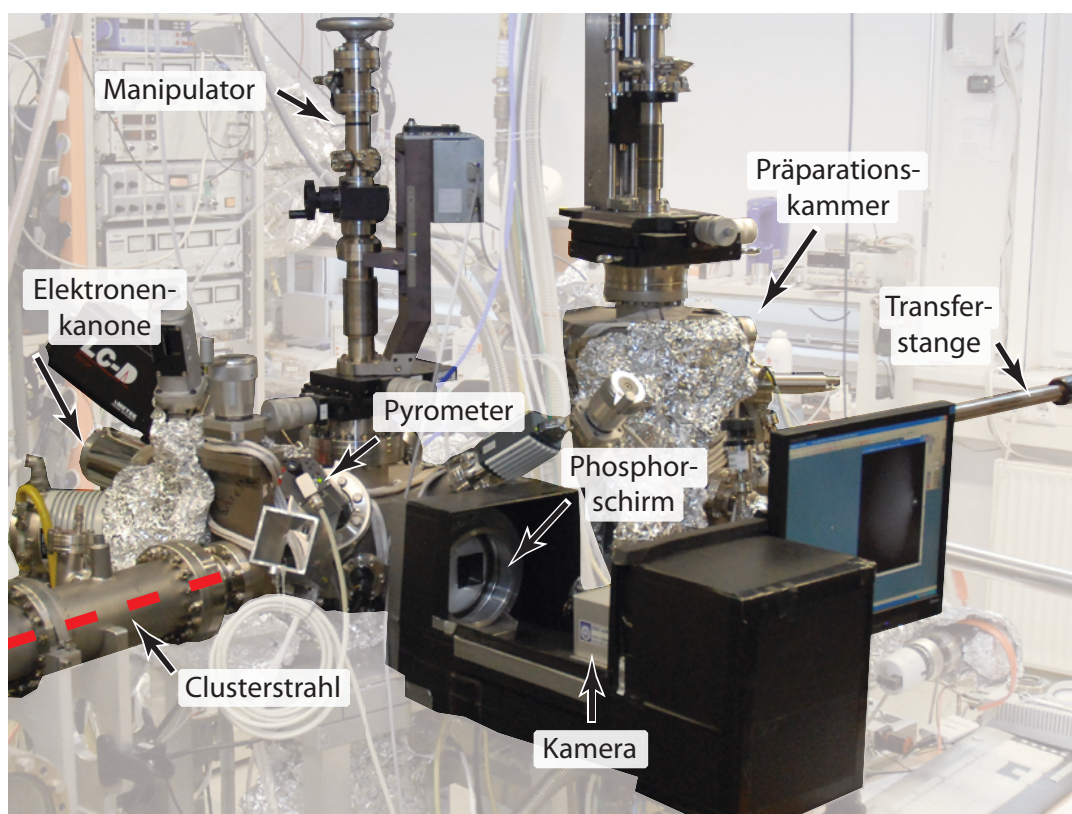


Abbildung 3.1: Übersichtsaufnahme der UHV-r-RHEED-Anlage zur Untersuchung der Clusterstruktur unter reaktiven Bedingungen.

im Wesentlichen aus der Präparationskammer, der RHEED-Kammer und der direkt hieran angeschlossenen Magnetron-Sputter-Clusterquelle (siehe Abschnitt 3.2). Somit sind *in-situ*-RHEED-Untersuchungen während der Clusterdeposition möglich. Die beiden Hauptkammern sind jeweils mit einer Turbomolekular-, Ionengetter-, Titansublimations- sowie einer gemeinsamen Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums ausgestattet und erreichen einen Basisdruck von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar (UHV, ultra-high vacuum). Außerdem sind alle Anlagenteile durch Ventile getrennt, sodass unabhängig voneinander Experimente durchgeführt werden können.

Zur Ausstattung der Präparationskammer zählen neben dem LEED-Auger-System zur Kontrolle der Substratpräparation mehrere Probenheizmöglichkeiten (Elektronenstoßheizung, Direktstromheizung, Widerstandsheizer), eine Sputterkanone, ein Gas-einlass, ein Elektronenstrahlverdampfer und ein Probenlager.

Die Halterung und Bewegung der Proben innerhalb der jeweiligen Kammern wird über zwei Manipulatoren realisiert. Der RHEED-Manipulator wurde im Rahmen der Arbeit entwickelt und verfügt über eine horizontale und vertikale Probenposition. Als Besonderheit ist herauszustellen, dass in der vertikalen Position die Probe sowohl um die Oberflächennormale gedreht ($\pm 30^\circ$) als auch der Einfallswinkel des Elektronenstrahls durch Drehen des Manipulators verändert werden kann. Für die RHEED-Untersuchungen ergibt sich somit eine höchstmögliche Flexibilität. Der Transfer zwischen den Manipulatoren erfolgt mithilfe einer Transferstange.

Eine schematische Darstellung der RHEED-Kammer zur Verdeutlichung der Kammergeometrie ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Die umgebaute Elektronenkanone der Firma SPECS befindet sich auf einer Achse mit der Probe und dem Phosphorschirm. Sie verfügt über ein Wolfram-Filament ($I_{\max} = 2,5$ A) und arbeitet bis zu einem Kammerdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar bei einer Elektronenenergie von bis zu 30 keV. Im Rahmen

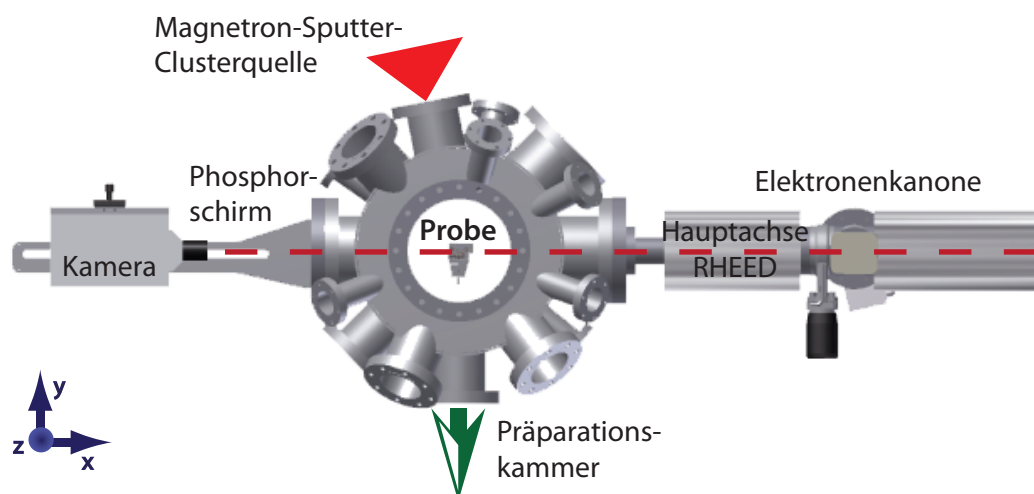


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der RHEED-Kammer mit erweiterter Elektronenkanone für Messungen unter reaktiven Bedingungen.

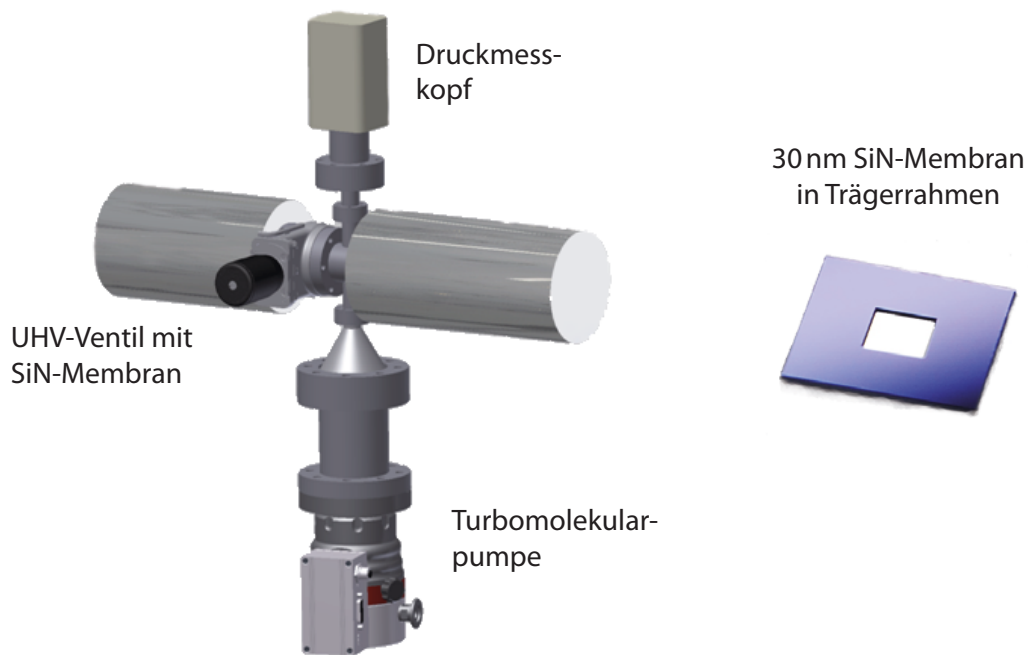


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der umgebauten Elektronenkanone für r-RHEED-Messungen bei Kammerdrücken bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die 30 nm dicke SiN-Membran befindet sich in der Mitte des Ventils und schützt bei Bedarf das Filament der Elektronenkanone.

dieser Arbeit ist es gelungen, diesen Druckbereich um zwei Größenordnung auf etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mbar zu erweitern, ohne Abstriche bei der Flexibilität der Strahlablenkung (y- und z-Richtung) und Probenpositionierung innerhalb der Anlage machen zu müssen. In diesem Druckbereich sind Untersuchungen von Reaktionen an Oberflächen und Nanopartikeln möglich, sodass die Methode im Folgenden als r-RHEED (reactive-RHEED) bezeichnet wird. Realisieren lässt sich dieser erweiterte Einsatzbereich durch die in Abbildung 3.3 dargestellte Modifikation der Elektronenkanone. Die installierte Pumpstufe besteht aus einer Turbomolekularpumpe, einem Druckmessgerät und einem UHV-Ventil. Auf der Elektronenstrahlachse ist das UHV-Ventil mit einer 30 nm dünnen und $3 \times 3 \text{ mm}^2$ großen Siliziumnitrid-Membran (SiN) von SILSON LTD. [74] ausgestattet, welche eine ausreichende Transmissivität für hochenergetische Elektronen aufweist (siehe Tabelle 3.1). Diese kommerziell erhältlichen SiN-Membranen wer-

Elektronenenergie [keV]	Transmissivität [%]
15	10
20	17
25	24

Tabelle 3.1: Gemessene Transmissivität der SiN-Membran für hochenergetische Elektronen.

den vorwiegend in TEM-Anwendungen eingesetzt und dienen als Substrat anstelle von Kohlenstoff-Filmen oder zum Aufbau von Druckzellen für TEM-Untersuchungen unter reaktiven Bedingungen.

Der entscheidende Vorteil des gewählten Aufbaus gegenüber kommerziellen Systemen [75] besteht in seiner großen Flexibilität. Ist das Ventil geöffnet, beeinflusst die Membran den Elektronenstrahl nicht, und es sind aufgrund der zusätzlichen Pumpstufe Experimente vom Ultrahochvakuum bis zu Kammerdrücken von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar möglich. Die Strahlablenkung in y- und z-Richtung sowie die Möglichkeit des *Beam Rocking* (der Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf der Probe lässt sich variieren, ohne den Einfallsort zu verändern [76]) stehen dabei uneingeschränkt zur Verfügung.

Wird das Ventil geschlossen, ist das Filament in der Elektronenkanone vor zu hohen Gasdrücken geschützt und ermöglicht r-RHEED-Untersuchungen von Oberflächen und Nanopartikeln bei Kammerdrücken von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, während in der Kanone ein typischer Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar herrscht. Als Reaktionsgase finden in dieser Arbeit H_2 (Reinheit: 99,999%) und O_2 (Reinheit: 99,999%) Verwendung. Die Kammerdrücke werden mit einem Heißkathoden-Ionisationsvakuummeter gemessen und entsprechend der Ionisationswahrscheinlichkeit der eingeleiteten Gase korrigiert [77]. Bei diesen Drücken machen sich bereits die zunehmenden Stöße der Elektronen mit der Gasatmosphäre bemerkbar und führen zu einer deutlichen Abschwächung des Beugungsbildes. Über einen höheren Filamentstrom und somit mehr emittierten Elektronen lässt sich dies größtenteils kompensieren. Für Drücke $> 1 \cdot 10^{-2}$ mbar müsste allerdings die Wegstrecke Elektronenkanone-Probe-Phosphorschirm deutlich verkürzt werden, wie es in kommerziellen Systemen mit großem Aufwand realisiert wird [75].

Ein Nachteil des eingesetzten SiN-Fensters besteht in den hieran gestreuten Elektronen die auf dem Phosphorschirm ein großflächiges, aber strukturloses Hintergrundbild erzeugen. Dieses lässt sich aber durch Aufnahme des Hintergrundes ohne Probe im Elektronenstrahl von den r-RHEED-Daten abziehen und beeinträchtigt die Auswertung nur geringfügig. Eine weitere Möglichkeit, diesen Hintergrund zu unterdrücken, wäre eine bewegliche Blende hinter der Membran am Ausgang der Elektronenkanone.

Die auf dem Phosphorschirm entstehenden Bilder werden mithilfe einer Kamera aufgenommen und stehen somit zur digitalen Auswertung zur Verfügung. Zur Aufnahme von RHEED-Bildern ist neben einem geringen Rauschen auch der dynamische Bereich der Kamera von entscheidender Bedeutung. Das hier verwendete Kameramodell der Firma THETA System verfügt über einen dynamischen Bereich von 7 200 : 1 und eine 14-Bit-Digitalisierung.

3.2 ERZEUGUNG VON METALLISCHEN NANOPARTIKELN

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel werden mithilfe von Clusterquellen erzeugt. Da für die Synchrotron-Experimente unter reaktiven Bedingungen sehr hohe Belegungen in der Größenordnung von etwa 1000 Partikeln/ μm^2 benötigt werden,

kommt hier die ACIS (arc cluster ion source) zum Einsatz. Für die Untersuchungen in der r-RHEED-Anlage wird die Magnetron-Sputter-Clusterquelle verwendet. Die Funktionsweise beider Anlagen soll in den folgenden Abschnitten kurz vorgestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung der ACIS ist in [78, 79, 80] bzw. für die Magnetron-Sputter-Clusterquelle in [81, 82] zu finden.

3.2.1 Clusterquelle ACIS

Der schematische Aufbau der ACIS ist in Abbildung 3.4 dargestellt. In der zylinderförmigen Kathode (hier aus Cobalt) wird eine Bogenentladung durch Anlegen einer hohen Spannung zwischen Anode und Kathode gezündet. Diese Entladung brennt bei niedriger Spannung (ca. 25 V) und hohem Strom (ca. 20 A) weiter [79]. Dabei wird Material von der Kathode abgetragen und in die Gasphase überführt, wodurch ein Metall-Dampf-Plasma entsteht. Um ein Einbrennen der Bogenentladung an einer Stelle der Kathode zu verhindern, wird ein oszillierendes Magnetfeld (ca. 1 Hz) angelegt, das die Entladung auf eine umlaufende Bewegung in der Hohlkathode zwingt. Die eigentliche Clusteraggregation findet in einer inerten Trägergasatmosphäre, bestehend aus Argon und Helium, statt. Über das Mischungsverhältnis der beiden Gase lässt sich die Clustergröße entscheidend beeinflussen. So wird für die produzierten Clustergrößen in dieser Arbeit ein Verhältnis von Helium zu Argon im Bereich von $F_{\text{He}}/F_{\text{Ar}} = 0 \dots 0,4$ verwendet. Insgesamt herrscht ein Druck von etwa 30 mbar in der Kathode. Das Metaldampf-Gas-Gemisch wird über den Expansionskanal adiabatisch in den Vakuumteil der Anlage expandiert, wodurch es zur Bildung von Kondensationskeimen und schließlich Clustern kommt. Die aerodynamischen Linsen und folgenden Skimmer formen den Clusterstrahl und verringern durch mehrere Pumpstufen den Gasdruck entscheidend.

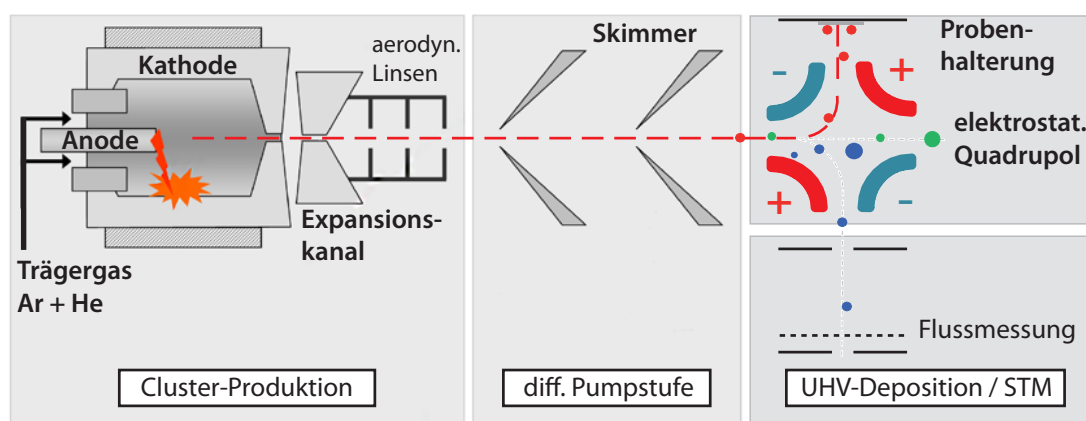


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der ACIS-Clusterquelle, die im Rahmen dieser Arbeit vor allem zur Erzeugung hoher Co-Partikeldichten genutzt wird. Nach [83]

Der Clusterstrahl passiert nun den elektrostatischen Quadrupol, wo Cluster einer bestimmten kinetischen Energie durch das Anlegen einer Spannung genau um 90° abgelenkt werden. Unter der Annahme einfach geladener Cluster mit gleicher Geschwindigkeit wirkt der elektrostatische Quadrupol als Massenfilter und liefert so Nanopartikel einer bestimmten Größe für die Deposition. Diese kann entweder in dem angeschlossenen UHV-STM-System (scanning tunneling microscope) oder direkt hinter dem Quadrupol, wie für die hier verwendeten Proben, bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erfolgen. Als Nebeneffekt des geringen Abstands zwischen der Austrittsöffnung des Quadrupols und der Probe wird eine etwas breitere Massenverteilung im Vergleich zu bisherigen Depositionen [84, 85] in Kauf genommen. Als Substrate dienen im Rahmen dieser Arbeit mit Al_2O_3 bzw. UNCD (ultrananocrystalline diamond) beschichtete Silizium-Wafer ($10 \times 10 \text{ mm}^2$), die mit etwa 500 bis 1000 Nanopartikeln pro μm^2 belegt werden. Die von der Gruppe um Stefan Vajda (ANL) in Argonne hergestellten UNCD-beschichteten Proben bestehen aus einer etwa 300 nm dicken UNCD-Schicht auf einem dotierten Silizium-Wafer und haben eine quadratische Rauheit (root-mean-square – rms) von etwa $\approx 10 \text{ nm}$ [86, 87]. Die Al_2O_3 -Substrate werden ebenfalls in Argonne mit dem ALD-Verfahren (atomic layer deposition) hergestellt und weisen eine etwa 3 ML (Monolagen) dicke Al_2O_3 -Schicht auf einem oxidierten Si-Wafer mit einer quadratischen Rauheit (rms) von etwa $\approx 0,7 \text{ nm}$ auf [84]. Für die Charakterisierung der Proben werden diese aus dem Vakuum genommen und an Luft zu den weiterführenden Experimenten transportiert.

3.2.2 Magnetron-Sputter-Clusterquelle

Die mittels r-RHEED *in-situ* untersuchten Cobalt-Cluster werden mit einer Magnetron-Sputter-Clusterquelle erzeugt. Diese Anlage wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Hannes Hartmann aufgebaut [81] und im Zuge dieser Arbeit für die verwendeten Materialien und Clustergrößen weiter optimiert. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3.5 dargestellt und wird im Folgenden kurz erläutert.

Die Anlage basiert auf einer kommerziellen Magnetron-Sputter-Quelle, in der das gewählte Targetmaterial (hier Cobalt) durch Sputtern in die Gasphase gebracht wird. Hinter dem Target sitzt ein Permanentmagnet, der die Sputtereffizienz erhöht, indem vorhandene Elektronen auf eine Kreisbahn gebracht werden und so das Sputtergas (Argon) häufiger ionisieren. Dies kann somit zum Sputterprozess beitragen und erhöht die Ausbeute entscheidend. In der Aggregationsröhre stoßen die herausgeschlagenen Atome miteinander, mit dem Aggregationsgas (Helium) und den Rohrwänden, welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Dabei verringert sich ihre kinetische Energie und es können geladene und neutrale Cluster im Bereich von wenigen bis zu einigen hundert Nanometern Teilchendurchmesser gebildet werden [82, 88]. Nach dem Verlassen der Aggregationsröhre mit einem typischen Druck von etwa einem mbar durchläuft der Clusterstrahl mehrere elektrostatische Linsen, die eine Fokussierung der ge-

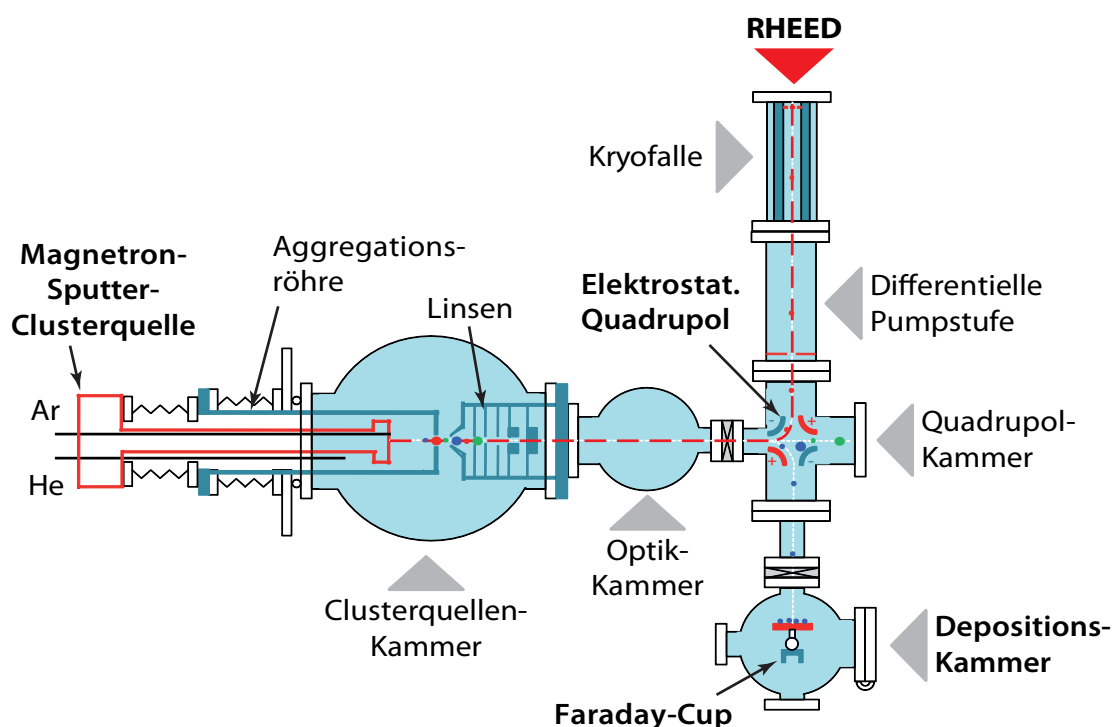


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Magnetron-Sputter-Clusterquelle mit direkter Anbindung an das r-RHEED-System. Nach [81]

ladenen Partikel ermöglichen. Außerdem wird durch mehrere Pumpstufen der Gasdruck immer weiter reduziert. Durch den elektrostatischen Quadrupol werden ebenso wie bei der ACIS geladene Partikel mit einer bestimmten kinetischen Energie genau um 90° abgelenkt. Durch die einstellbare Spannung am Quadrupol lassen sich Partikel im Bereich von 2 nm bis etwa 20 nm in die Hochvakuum-(HV)-Depositionskammer oder direkt in die UHV-RHEED-Anlage deponieren. Hierbei wird ausgenutzt, dass ein Großteil der Cluster im Strahl einfach geladen ist und eine annähernd gleiche Geschwindigkeit aufweist [81]. Der elektrostatische Quadrupol fungiert hier im Prinzip als Größenselektor.

Im Rahmen dieser Arbeit werden auch Cobalt-Cluster mit der Magnetron-Sputter-Clusterquelle erzeugt. Da es sich bei Cobalt um ein ferromagnetisches Material handelt, wird das Magnetfeld hinter dem Target stark abgeschirmt und verhindert einen effizienten Sputterprozess, wie er bei nichtmagnetischen Materialien möglich ist. Um den Sputterprozess trotzdem zu ermöglichen, findet hier ein Target mit einer Dicke von maximal 3 mm (Silber: 6 mm) Verwendung. Die erreichbaren Clusterflüsse sind deutlich geringer als beispielsweise bei Silber (etwa Faktor 10); dennoch ermöglichen sie eine Deposition größenselektierter Cluster mit einer ausreichenden Belegung über eine Erhöhung der Depositionszeit (bis zu einigen Stunden). Wie in Abbildung 3.5 zu erkennen, ist der Weg in Richtung RHEED-Anlage deutlich länger als zur Depositionskammer. Dies ermöglicht einerseits eine bessere Massenseparation in Kombination mit

einem besseren Enddruck (UHV), verringert allerdings auch den Partikelfluss auf das Substrat. Da gerade für die r-RHEED-Experimente relativ hohe Belegungen (bis etwa $400 \text{ Cluster}/\mu\text{m}^2$) benötigt werden, kommt hier die in der Bachelorarbeit von Steve Jäger unter meiner Betreuung aufgebaute „UHV-Probentransportkammer“ zum Einsatz [89]. Diese ermöglicht eine Deposition der Cluster in der HV-Depositionskammer und ein Transferieren der Probe in einem Vakuum von etwa $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ in die RHEED-Anlage. Zu Beginn der Messungen kann also von deponierten metallischen Cobalt-Clustern ausgegangen werden.

Beiden hier vorgestellten Clusterquellen ist gemein, dass die produzierten Nanopartikel unter „soft-landing“-Bedingungen auf das Substratmaterial aufgelandet werden. So lassen sich sowohl der Materialaustausch mit dem Substrat als auch ein Auseinanderbrechen oder Deformieren der Nanopartikel weitestgehend verhindern [90]. Die kinetische Energie der Cluster liegt für beide Quellen im Bereich einiger meV/Atom [82, 79] und damit weit unterhalb der Grenze von etwa $0,1 \text{ eV/Atom}$ [90]. Trotz dieser niedrigen Depositionsenergien können sich durch das Auftreffen auf oder die Wechselwirkung mit dem Substrat leicht abgeflachte Cluster bilden [90, 91].

3.3 TEMPERATURKALIBRIERUNG – PYROMETER *VS.* THERMOELEMENT

Für die r-RHEED-Untersuchungen unter reaktiven Bedingungen und die Bestimmung temperaturabhängiger Reaktionsraten ist die Kenntnis der Probentemperatur unbedingt erforderlich. Um diese zu erhalten, bieten sich Messungen mittels Thermoelement oder Pyrometer an. Der wesentliche Vorteil des Pyrometers gegenüber dem Thermoelement besteht in der berührungslosen Temperaturermittlung und der damit verbundenen großen Flexibilität im Messeinsatz, wenn sich die Probe beispielsweise in einer Vakuumkammer befindet. Dass diese Messungen aber auch durchaus stark verfälschte Werte liefern können, zeigen die folgenden Betrachtungen.

Beim Pyrometer wird zur Temperaturbestimmung die emittierte Wärmestrahlung eines Körpers, deren Intensität von der Temperatur abhängt [92, 93], genutzt. Die Gesamtstrahlungsleistung P eines idealen schwarzen Körpers lässt sich über das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschreiben, wobei T die Temperatur, A die Fläche und σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ist.

$$P = \epsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (3.1)$$

Für reale Körper wird der Emissionsgrad ϵ als Faktor hinzugefügt, welcher sowohl vom Material, der Oberflächenbeschaffenheit als auch der Wellenlänge und Temperatur abhängt [93]. In erster Näherung wird ϵ als temperaturunabhängig angenommen.

Im Rahmen dieser Arbeit kommt das Pyrospot DP10N der Firma DIAS INFRARED SYSTEMS zum Einsatz. Es arbeitet in einem Wellenlängenbereich von $2 \mu\text{m}$ bis $2,8 \mu\text{m}$, besitzt einen Messfelddurchmesser von $2,0 \text{ mm}$ bis $3,7 \text{ mm}$ und einen Temperaturbereich von 100°C bis 850°C . Die Heizung der verwendeten Silizium-Proben erfolgt über

die Montage auf einem Widerstandsheizter. Da Silizium im Infraroten nahezu transparent ist [94], sind die mittels Pyrometer gemessenen Temperaturen nicht zwangsläufig gleich der wirklichen Probertemperatur.

Um dieses Verhalten näher zu beleuchten, werden im Folgenden einige Vergleichsmessungen vorgestellt. Hierfür wird die entsprechende Probe auf der Heizplatte montiert, die in einem Testaufbau unter Vakuum (10^{-6} mbar) geheizt werden kann. Die Temperaturmessung erfolgt gleichzeitig mittels Thermoelement und Pyrometer. Der Heizstrom wird linear gesteigert und die Temperatur mit beiden Methoden gemessen. In Abbildung 3.6 ist die Messung an einer Silizium- und einer Messingprobe, welche eine ähnliche Emissivität aufweisen, dargestellt. Beim Silizium ist das Thermoelement unter der Probe, beim Messing auf der Probe angebracht. Die Temperaturverläufe in beiden Fällen sind nahezu identisch, sodass beim Messing davon ausgegangen werden kann, dass die Temperatur von Probe und Heizter annähernd gleich sind.

Im Falle von Silizium kommt nun allerdings die bereits angesprochene hohe Transmissivität im Infraroten hinzu. In einem weiteren Versuch wird das Thermoelement mit einer dünnen Tantal-Feder auf die Silizium-Probe gedrückt (Abbildung 3.7). Da Tantal ein vergleichsweise schlechter Wärmeleiter ist, kann die entstehende Temperaturverfälschung als vernachlässigbar betrachtet werden. Außerdem liegt ein flaches Stück Lötzinn ($T_{\text{Schmelz}} = 190^{\circ}\text{C}$, L-Sn60PbCu2) auf der Probe, das beim Erreichen seiner Schmelztemperatur die Form ändert und so einen Referenzpunkt zu den Messungen mit dem Pyrometer und dem Thermoelement darstellt.

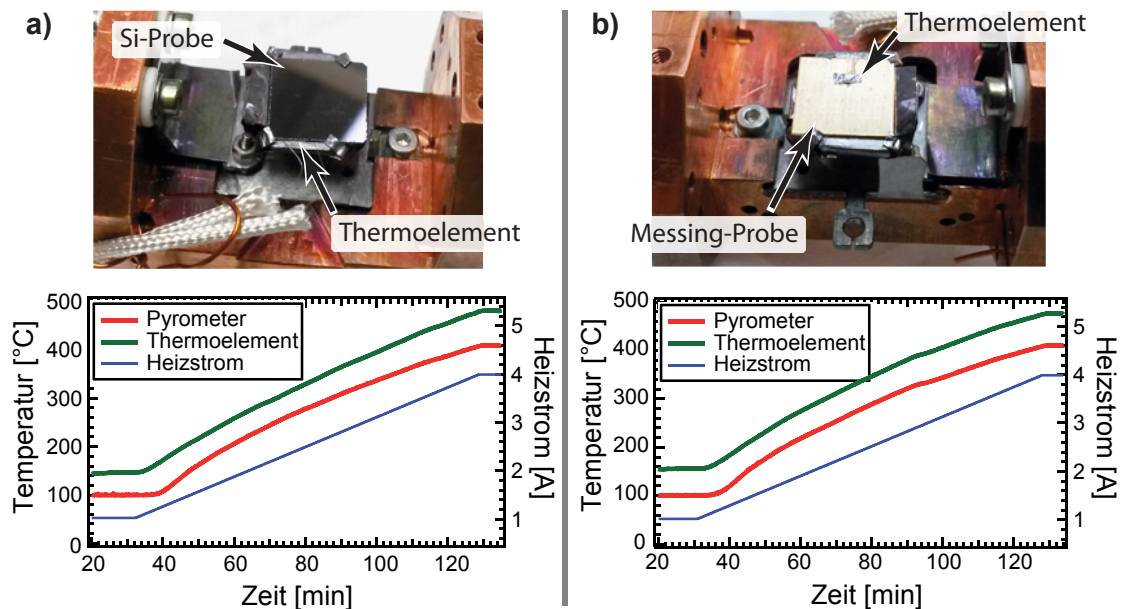


Abbildung 3.6: Vergleichsmessung Pyrometer (rote Kurve) – Thermoelement (grüne Kurve). In (a) ist das Thermoelement zwischen Si-Probe und Widerstandsheizter in (b) auf dem Messing-Probenplättchen angebracht. Die Temperaturverläufe für die angelegte Heizstromrampe sind nahezu identisch.

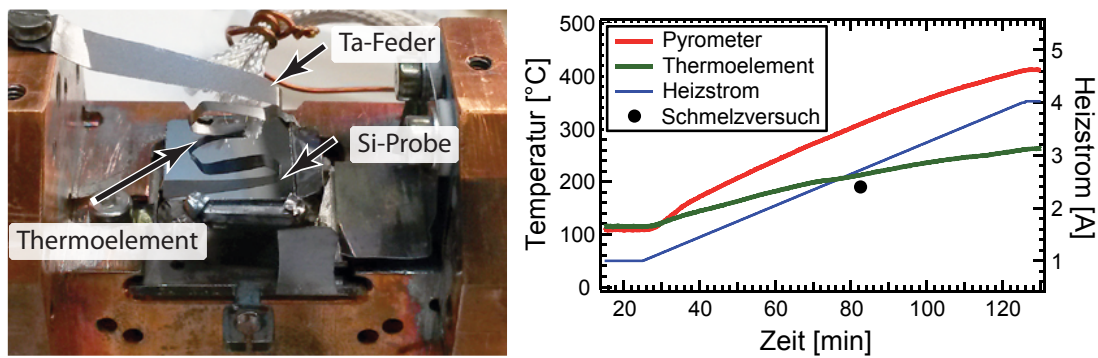


Abbildung 3.7: Vergleichsmessung Pyrometer (rote Kurve) – Thermoelement (grüne Kurve). Hier wird das Thermoelement auf die Si-Probe mit einer Tantal-Feder gedrückt. Tantal hat eine vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit, sodass die Beeinträchtigung der Messung vernachlässigt wird. Der schwarze Messpunkt stammt aus einem Schmelzversuch, bei dem ein flaches Stück Lötzinns (L-Sn60PbCu2) mit einer Schmelztemperatur von 190°C auf einer Si-Probe zum Schmelzen gebracht wird.

Der Verlauf der Temperaturkurven in Abbildung 3.7 unterscheidet sich deutlich von denen in Abbildung 3.6. Während das Pyrometer nahezu identische Temperaturwerte misst, verläuft die Kurve des Thermoelementes deutlich flacher und liefert vor allem bei höheren Heizströmen erheblich geringere Messwerte ($I = 4 \text{ A}$; $T_{\text{Pyro}} = 400^\circ\text{C}$; $T_{\text{Thermo}} = 250^\circ\text{C}$). Der Schmelzpunkt des verwendeten Lötzinns ist ebenfalls gekennzeichnet und liegt leicht unterhalb der Temperaturkurve des Thermoelements. Da die Ankopplung des Lötzinnsstückchens an die Oberfläche nur schwer einzuschätzen ist, kann die so ermittelte Temperatur als untere Grenze der wirklichen Oberflächentemperatur interpretiert werden. Insgesamt zeigen diese Messungen, dass der Wärmetransport dieses Probenheizers vor allem über Strahlung geschieht. Dies führt bei im Infraroten transparenten Materialien zu deutlich geringeren erreichbaren Temperaturen (Vergleich Silizium – Messing). Mit dem Pyrometer misst man im Falle des Siliziums vor allem die Temperatur des darunter liegenden Heizers, welche deutlich über der der eigentlichen Probenoberfläche liegt. Ohne eine entsprechende Kalibrierung würde man so von viel zu hohen Temperaturen ausgehen.

Aus diesem Grund werden die im Folgenden verwendeten Proben vor den Experimenten im r-RHEED jeweils einer Temperaturkalibrierung mithilfe des dargestellten Aufbaus unterzogen (Thermoelement und Pyrometer). Als Probentemperatur ist jeweils die mit dem Thermoelement kalibrierte Temperatur angegeben wobei ein Fehler von $\pm 10^\circ\text{C}$ abgeschätzt wird. Während der r-RHEED-Untersuchungen wird die aktuelle Temperatur mit dem Pyrometer überwacht, sodass mit der Kalibrierung die Probentemperatur ermittelt werden kann. Durch die lineare Heizstromrampe ergibt sich ein maximaler Anstieg der Probentemperatur von etwa $4^\circ\text{C}/\text{min}$ in den späteren r-RHEED-Experimenten.

3.4 GIXANES/GISAXS/TPRx-AUFBAU

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden in einer Kollaboration mit Stefan Vajda (ANL) TPRx-Experimente (temperature-programmed reaction) in Kombination mit GIXANES- und GISAXS-Untersuchungen an der Advanced Photon Source (APS, Chicago, Illinois, USA) durchgeführt.

Eine schematische Darstellung des kombinierten GIXANES/GISAXS/TPRx-Experiments wird in Abbildung 3.8 gezeigt. Hier soll nur eine kurze Beschreibung der in der Gruppe von Stefan Vajda entwickelten Versuchsanordnung erfolgen. Details lassen sich in [9, 96, 97, 98] finden. Die mit Clustern belegten Proben werden auf einen Keramikheizer innerhalb der Reaktionszelle gelegt. Diese ist auf einem Goniometer zur exakten Positionierung im Strahl befestigt und verfügt über ein Kapton-Fenster, durch das die Röntgenstrahlung eintreten kann. Über einen Gaseinlass können die Reaktionsgase eingeleitet werden. Die Reaktionsprodukte werden mittels eines differentiell gepumpten Massenspektrometers (PFEIFFER PRISMA QMS 200) analysiert. Da die Belegung der hier verwendeten Proben mit 500 bis 1000 Partikeln/ μm^2 relativ gering ist, ließen sich keine Reaktionsprodukte nachweisen. In anderen Experimenten mit chemisch präparierten Co_3O_4 -Partikeln und mindestens 20-facher Belegung zeigte sich allerdings eine ausgeprägte katalytische Aktivität dieses Cobaltoxids [9].

Vor den Experimenten wird die Reaktionszelle mehrfach mit Helium gespült. Danach werden die Reaktionsgase, hier Cyclohexane (4000 ppm in He) und Sauerstoff

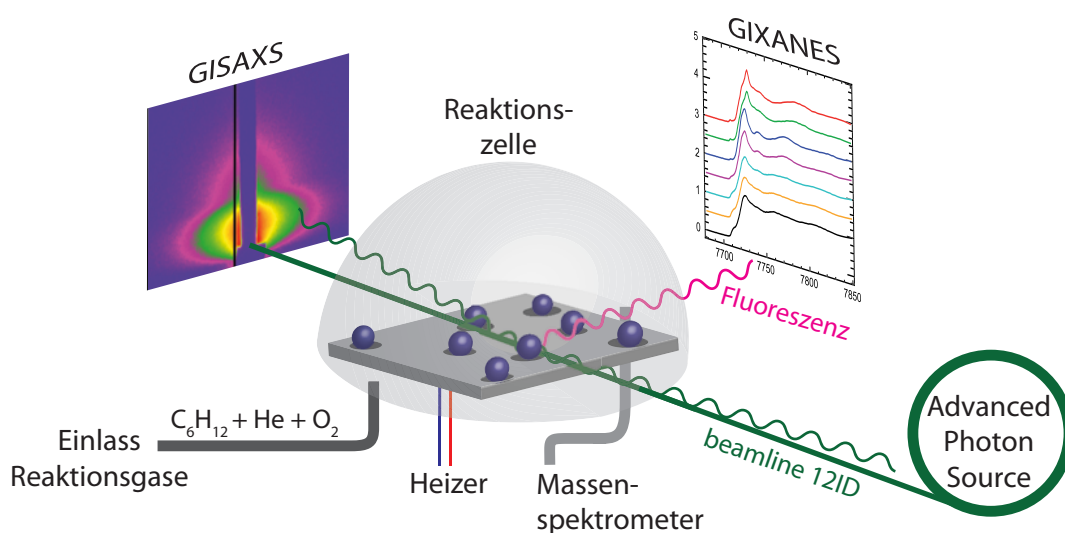


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des kombinierten GIXANES/GISAXS/TPRx-Aufbaus. Die Probe mit Clustern befindet sich in der Reaktionszelle. Während des Experiments können Reaktionsgase eingelassen und die Probe geheizt werden. Die Reaktionsprodukte lassen sich mit einem Massenspektrometer analysieren. Änderungen der Cluster in Form, Größe und Struktur werden *in-situ* mittels GISAXS und GIXANES erfasst. Nach [95]

(Reinheit: 99,9999%) eingeleitet. Während des TPRx-Experiments wird ein konstanter Fluss von Cyclohexan und O_2 (30 sccm zu 1,2 sccm) in der Zelle eingestellt, wodurch ein Druckverhältnis Cyclohexan zu Sauerstoff von 1:10 entsteht. Eine Regelung hält den Gesamtdruck innerhalb der Reaktionszelle konstant bei 1070 mbar. Die Proben-temperatur wird mit einem Thermoelement (K-Typ) am Rand des Heizers gemessen. Nach 20 Minuten bei 25°C wird die Temperatur auf 100°C erhöht, anschließend erfolgt eine schrittweise Temperaturerhöhung um jeweils 50°C, bis die Endtemperatur von 300°C erreicht ist. Diese wird, wie alle anderen Temperaturschritte, für 15 Minuten gehalten bevor eine Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur folgt. Die Heiz- und Kühlraten betragen jeweils 10 K/min. Die GISAXS- und GIXANES-Daten werden in den Zeitabschnitten konstanter Temperatur (15 min) aufgenommen.

Die GISAXS-Aufnahmen werden bei einer Energie der Röntgenstrahlung von 8 keV durchgeführt. Hierfür kippt man die Probe leicht zum einfallenden Strahl, sodass dieser nahe des kritischen Winkels (Winkel der Totalreflexion, $\alpha = 0,15^\circ$ für Silizium) gestreut wird. Ein 1024×1024 Pixel CCD-Detektor (MarCCD) nimmt die GISAXS-Streubilder bei jedem Temperaturschritt auf.

Ebenso werden bei jeder Temperatur die GIXANES-Daten mit einem 4-Elemente-Fluoreszenzdetektor (Vortex 4 element SSD) aufgenommen, der im rechten Winkel zur Synchrotron-Strahlachse aufgestellt ist. Für die untersuchten Co-Nanopartikel scannt man einen Energiebereich von 7,55 keV bis 7,85 keV. Zur Energiekalibrierung und der Messung von Referenzspektren kommen eine metallische Co-Folie und Cobaltoxide (CoO und Co_3O_4) in Pulverform zum Einsatz. Die Pulver werden zwischen zwei Kapton-Folien eingeschlossen und ermöglichen so Messungen in der Reaktionszelle.

STRUKTUR UND MORPHOLOGIE VON COBALT-CLUSTERN UNTER KATALYTISCHEN REAKTIONSBEDINGUNGEN

In diesem Kapitel werden die Änderungen der Struktur und Morphologie deponierter Cobalt-Nanopartikel unter katalytischen Reaktionsbedingungen untersucht. Cobalt und seine Oxide gelten in der Literatur als vielversprechende Katalysatoren für eine Vielzahl chemischer Reaktionen [5, 6, 7, 8]. So zeigen insbesondere Co_3O_4 -Partikel bei der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan ($\text{C}_6\text{H}_{12} + \frac{x}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12-2x} + x\text{H}_2\text{O}$; $x = 1, 2, 3$) eine hohe katalytische Selektivität und Effizienz [9, 10, 11]. Gerade diese Reaktion gehört heute zu den Schlüsselreaktionen der chemischen Industrie und spielt u.a. in der Produktion von Nylon eine entscheidende Rolle [12, 13, 14]. Neben der Partikelgröße stellt sich in diesen Studien immer wieder die Partikelzusammensetzung als wichtiger Faktor für die beobachtete katalytische Wirkung heraus. Eine bisher weitgehend ungeklärte Frage in diesem Zusammenhang ist die Entwicklung der Clusterstruktur und -morphologie unter katalytischen Reaktionsbedingungen. Im Fokus der im Rahmen einer internationalen Kollaboration durchgeführten Untersuchungen stehen nun gerade diese Änderungen für den Fall von deponierten Cobalt-Clustern während der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan.

STRUKTUR DER KOLLABORATION

Dieses Projekt wird in Zusammenarbeit mit den Gruppen von Stefan Vajda (Argonne National Laboratory, USA) und Peter Lievens (KU Leuven, Belgien) sowie Marga-Martina Pohl (LIKAT, Rostock) durchgeführt und setzt auf die Kombination sich ergänzender experimenteller Methoden. So wurden die Nanopartikel in Rostock (4 - 22 nm) und Leuven (unter 4 nm) auf zwei Substrate (Al_2O_3 - und UNCD-beschichtete Silizium-Proben [86, 87, 99, 84]) deponiert (siehe Kapitel 3.2.1). Für GIXANES-, GISAXS- und TPRx-Messungen unter reaktiven Bedingungen (siehe Kapitel 3.4) standen mehrere Strahlzeiten an der Advanced Photon Source an den Argonne National Laboratories in Chicago (USA) zur Verfügung. An der Hauptstrahlzeit für dieses Projekt habe ich aktiv teilgenommen. Die Auswertung der GIXANES- und GISAXS-Daten ist vorwiegend von Chunrong Yin (ANL) durchgeführt worden. Diese Resultate werden untermauert durch TEM-Untersuchungen (vor und nach den TPRx-Experimenten), die in Rostock in Zusammenarbeit mit Marga-Martina Pohl, Kevin Oldenburg und Viola von Oeynhausen durchgeführt wurden. Die Zusammenstellung, Aufbereitung und Interpretation aller Teilergebnisse sowie die RHEED-Studien erfolgten im Rahmen dieser Arbeit in Rostock.

Mithilfe der vorgestellten Kollaboration ist ein umfassendes Bild der Zusammensetzung und Morphologie von deponierten Nanopartikeln unter reaktiven Bedingungen über einen weiten Größenbereich von 1,4 nm bis 22 nm entstanden, welches kürzlich in [100, SB-1] veröffentlicht wurde. Nach einem kurzen Überblick über die analysierten Proben stelle ich die Ergebnisse dieses Projektes näher vor und diskutiere sie. Für eine übersichtlichere Darstellung werden zum unmittelbaren Verständnis nicht entscheidende Daten in Anhang A.2 gezeigt.

ÜBERSICHT ANALYSIERTE PROBEN

Eine Übersicht der untersuchten Proben ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Proben werden anhand der Partikelgröße in drei Gruppen eingeteilt: Große Cluster (L1 - L3) haben einen Durchmesser größer als 10 nm, mittlere Cluster (M1 - M2) liegen im Bereich von 4 nm bis 5 nm und kleine Cluster (S1 - S3) um 2 nm. Die angegebenen Partikeldurchmesser d_i und d_f stammen vorwiegend aus TEM-Messungen und sind jeweils mit „i“ vor und „f“ nach der Behandlung unter reaktiven Bedingungen im TPRx-Experiment bezeichnet. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse für die einzelnen Größenbereiche näher erläutert und anschließend gemeinsam diskutiert.

Proben ID	Substrat	d_i [nm]	d_f [nm]
		(vor TPRx-Experiment)	(nach TPRx-Experiment)
L1i/f	Al ₂ O ₃	15 ± 2	15 ± 3
L2i/f	Al ₂ O ₃	22 ± 5	24 ± 5
L3i/f	UNCD	21 ± 8	30 ± 9
M1i/f	Al ₂ O ₃	4,4 ± 0,6	4,1 ± 0,6
M2i/f	UNCD	4*	
S1i/f	Al ₂ O ₃	2*	
S2i/f	UNCD	2*	

Tabelle 4.1: Übersicht der analysierten Proben. Die einzelnen Proben sind vor der Reaktion mit „i“ (initial) und nach der Reaktion im TPRx-Experiment mit „f“ (final) gekennzeichnet. Die mittleren Clusterdurchmesser d_i und d_f werden aus TEM-Messungen bestimmt. Mit Sternchen markierte Zahlenwerte ohne Fehlerangabe sind mit dem AFM gemessen und lassen sich nicht direkt mit den TEM-Messungen vergleichen.

4.1 GROSSE CLUSTER

In Abbildung 4.1a ist die temperaturabhängige Entwicklung der *in-situ*-GIXANES-Spektren für große Cluster auf Al₂O₃ unter reaktiven Bedingungen zu sehen. Die Probertemperatur wird hierbei von 25°C schrittweise auf 300°C erhöht und schließlich

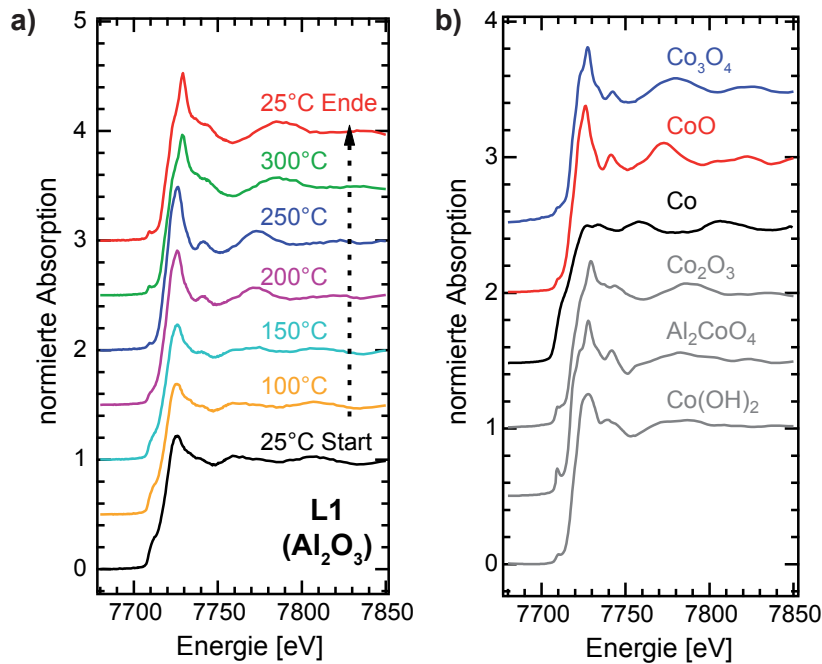


Abbildung 4.1: *In-situ*-GIXANES-Messungen an großen Clustern (L1, $d_i = 15$ nm). In (a) werden die normierten GIXANES-Spektren der Cluster auf Al_2O_3 für verschiedene Temperaturen während des TPRx-Experiments gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Spektren vertikal versetzt angeordnet. (b) zeigt die Referenzspektren von metallischem Co und verschiedenen Cobalt-Verbindungen. Die Referenzen für Co (schwarz), CoO (rot) und Co_3O_4 (blau) gehen in die folgende Auswertung ein. Veröffentlicht in [100, SB-1]

wieder auf Raumtemperatur abgesenkt (siehe Kapitel 3.4). Eine erste Änderung in den Spektren ist bei 150°C zu beobachten. Hier erscheint das Maximum bei einer Energie von 7726 eV stärker ausgeprägt, und bei höheren Energien entwickelt sich ein weiteres breites Maximum. Eine zweite deutliche Änderung im Spektrum tritt beim Temperaturschritt von 250°C zu 300°C auf. Der erste Peak erscheint schärfer und schiebt ebenso wie das zweite Maximum zu höheren Energien. Bei der folgenden Abkühlung auf Raumtemperatur treten keine weiteren Änderungen des GIXANES-Spektrums auf, was auf eine irreversible Veränderung der Clusterzusammensetzung hindeutet.

Zur Auswertung ziehen wir Spektren verschiedener Referenzproben heran (siehe Abbildung 4.1b und Kapitel 2.2.3). Die Clusterzusammensetzung bei jeder Temperatur lässt sich durch anpassen einer Linearkombination der Referenzspektren ermitteln, wobei der jeweilige Anteil der entsprechenden Referenz am Gesamtspektrum bestimmt wird. Für die vorliegenden Proben wird die beste Anpassung durch Einbeziehung von metallischem Cobalt, CoO und Co_3O_4 erzielt. Dies spiegelt auch die in der Literatur beobachteten Zusammensetzungen ähnlicher Probensysteme wider [101, 95, 96, 102, 86]. Die Ergebnisse dieser Linearkombination sind in Abbildung 4.2a als Anteil jeder Referenz zum Gesamtspektrum bei jedem Temperaturschritt für die Probe L1 ($d_i = 15$ nm, Al_2O_3) dargestellt. Darüber hinaus wird die mittlere Oxida-

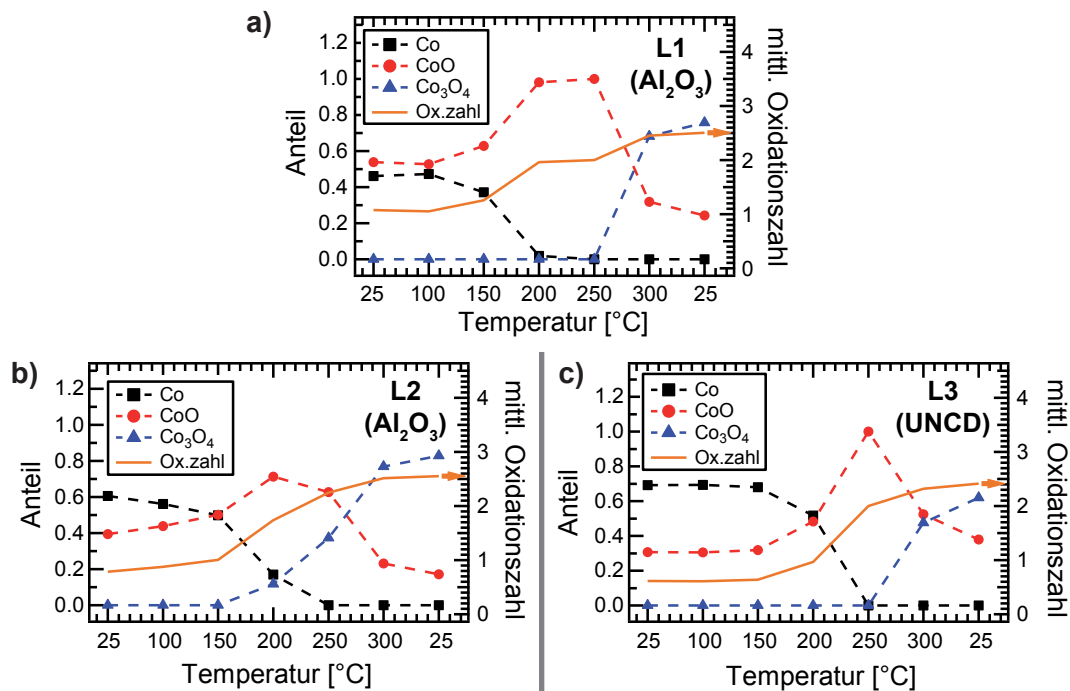


Abbildung 4.2: Chemische Zusammensetzung der Cluster aus *in-situ*-GIXANES-Messungen an großen Clustern. Für die quantitative Bestimmung der Clusterzusammensetzung bei den verschiedenen Temperaturen wird jedes Einzelspektrum aus Abbildung 4.1a mit einer Linearkombination der Referenzen Co (schwarz), CoO (rot) und Co₃O₄ (blau) angepasst (Abbildung 4.1b). Im Ergebnis lässt sich die Oxidation von elementarem Cobalt (schwarze Quadrate) zu CoO (rote Kreise) und weiter zu Co₃O₄ (blaue Dreiecke) für die Probe L1 ($d_i = 15$ nm, Al₂O₃) in (a) verfolgen. Die hieraus abgeleitete mittlere Oxidationszahl ist als durchgezogene Kurve in orange dargestellt und zeigt die Oxidationsstufe der Cluster auf. Der Verlauf der Clusterzusammensetzung während des TPRx-Experiments für die Proben L2 ($d_i = 22$ nm, Al₂O₃) und L3 ($d_i = 21$ nm, UNCD) ist an (b) bzw. (c) zu sehen und weist qualitative Unterschiede in Abhängigkeit von der Clustergröße und dem Substrat auf. Veröffentlicht in [100, SB-1]

tionszahl berechnet, indem die Oxidationszahl¹ der Referenzen mit dem jeweiligen Anteil an der Partikelzusammensetzung multipliziert und alle Werte addiert werden. Somit steht ein einfacher Zahlenwert zum Vergleich der unterschiedlichen Proben zur Verfügung.

Im Fall der Clusterprobe L1 bestehen die Partikel zu Beginn des TPRx-Experiments zu 45% aus metallischem Cobalt und zu 55% aus CoO. Zwar werden die Partikel als reine metallische Co-Cluster deponiert, oxidieren allerdings beim Transport an Luft zu den folgenden Experimenten. Ab etwa 100 °C wird weiteres metallisches Cobalt (Oxidationszahl 0) in CoO (Oxidationszahl 2) umgewandelt, bevor die Partikel bei

¹ Definition: Die Oxidationszahl (Oxidationsstufe) ist die Ladung, die den Atomen eines Moleküls zugeschrieben wird, wenn die Atome im Molekülverband (in vielen Fällen hypothetischerweise) als Ionen aufgefasst werden [103].

200°C nahezu komplett aus CoO bestehen. Bei höheren Temperaturen findet eine weitere Oxidation zu Co_3O_4 (effektive Oxidationszahl $2\frac{2}{3}$) statt. Es ist anzumerken, dass Co_3O_4 eine gemischtvalente Verbindung mit zwei- und dreiwertigen Cobalt-Ionen ist und daher eine gebrochene Zahl als effektive Oxidationszahl aufweist (Details zur Co_3O_4 -Struktur siehe Anhang A.1.3). Am Ende des Experiments weisen die Partikel eine mittlere Oxidationszahl von 2,5 auf und bestehen zu 25% aus CoO und 75% aus Co_3O_4 . Noch größere Cluster auf Al_2O_3 (L2, $d_i = 22\text{ nm}$) zeigen ein ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 4.2b). Unterschiede sind vor allem in einem höheren Anteil metallischen Cobalts im Ausgangszustand (60%) und einem höheren Co_3O_4 -Anteil von 85% zum Ende des TPRx-Experiments zu finden. Die mittlere Oxidationszahl fällt hier mit 2,57 entsprechend größer aus.

Die Cluster auf UNCD (L3, $d_i = 21\text{ nm}$) weisen den höchsten Anteil metallischen Cobalts nach dem Transport an Luft auf (siehe Abbildung 4.2c). Während des TPRx-Experiments startet die Oxidation zu CoO bei etwas höheren Temperaturen verglichen mit L1 (a) und L2 (b) auf Al_2O_3 . Dieses Verhalten ist insbesondere am Verlauf der mittleren Oxidationszahl gut zu erkennen. Dementsprechend bestehen diese Partikel nach der Reaktion zu 40% aus CoO und 60% Co_3O_4 . Im Vergleich mit L1 (a) und L2 (b) fällt die mittlere Oxidationszahl mit 2,4 hier etwas niedriger aus.

Im Zentrum meiner eigenen Arbeiten stehen UHV-RHEED-Untersuchungen an den behandelten und unbehandelten Proben. Der physikalische Mechanismus von RHEED beruht auf der Abbildung der Kristallstruktur der Nanopartikel und stellt eine zu GIXANES alternative Methode zur Bestimmung der Clusterzusammensetzung dar. Die RHEED-Bilder von Nanopartikeln auf Al_2O_3 sind in Abbildung 4.3a und b dargestellt und zeigen ein Ringmuster (siehe Kapitel 2.1.3). Das amorphe Substrat trägt lediglich zum Hintergrund bei und führt zu keinen weiteren Strukturen im RHEED-Bild.

Da die Ringe keinerlei Textur aufweisen, kann man von ungeordneten Clustern auf der Probe ausgehen, die zu einem Debye-Scherrer-Ringmuster analog zur Pulverdiffraktometrie führen (siehe Kapitel 2.1.3, [16, 33]). Der Ringradius entspricht hierbei der Länge des Streuvektors \vec{q} und ist charakteristisch für das streuende Kristallgitter (siehe Kapitel 2.1.1). Dem in Abbildung 4.3a rot gestrichelten Winkelbereich sind die radial gemittelten Intensitätskurven rechts neben den RHEED-Bildern entnommen und gegen den Streuvektor aufgetragen. Die Ringstrukturen erscheinen hier als deutliche Maxima. Für eine bessere Erkennbarkeit der Strukturen ist ein ebener Hintergrund von den Bildern und Profilen abgezogen. Detaillierte Ausführungen hierzu sind in Anhang A.4.1 zu finden.

Die Positionen der erwarteten Reflexe für die verschiedenen Cobalt-Strukturen lassen sich mithilfe der Bragg-Bedingung (2.1) und der Kristallstruktur des jeweiligen Festkörpermaterials berechnen (siehe Kapitel 2.1). Unter Annahme einer fcc-Struktur

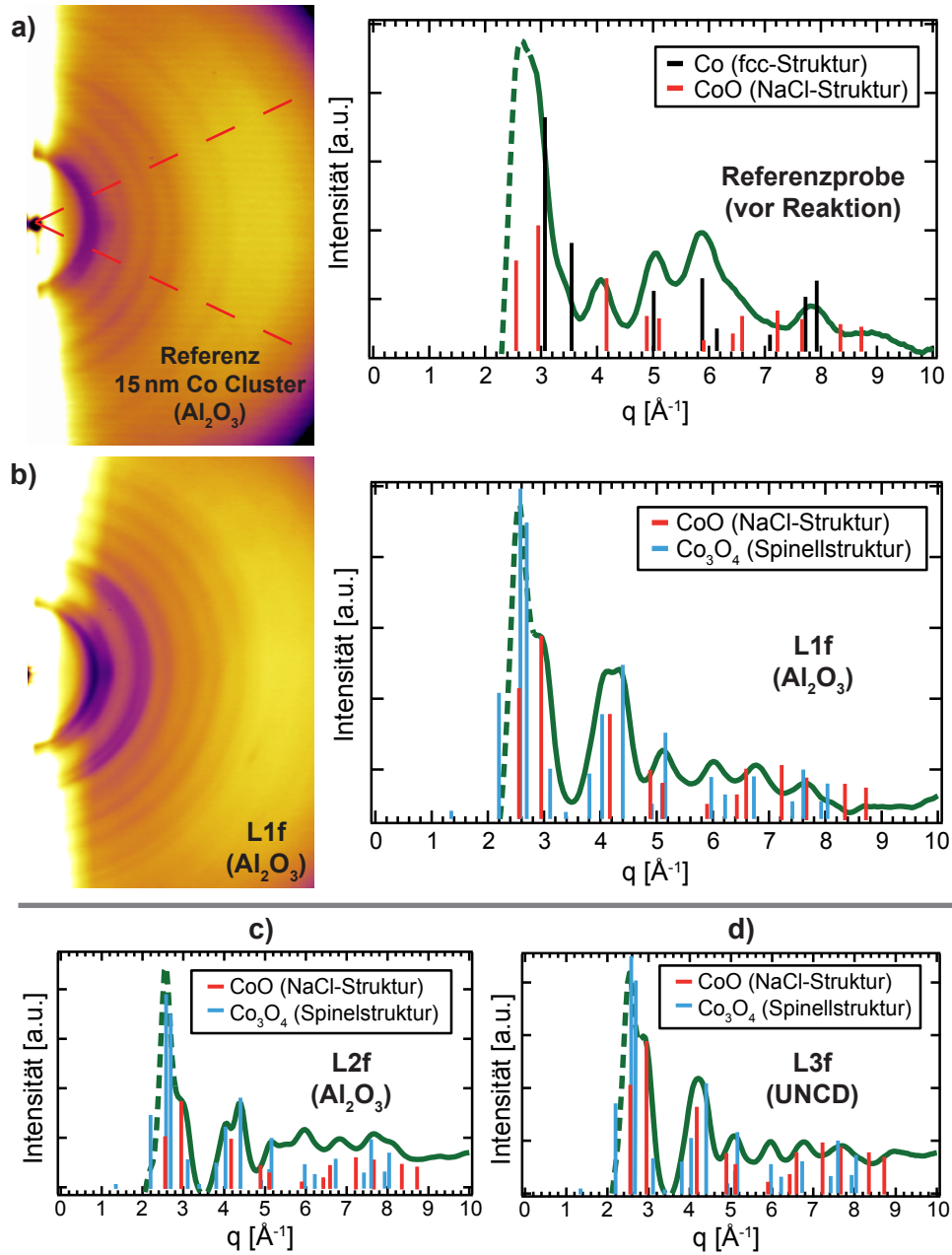


Abbildung 4.3: RHEED-Aufnahmen an großen Clustern. Jeweils links werden die RHEED-Bilder einer Referenzprobe vor der Reaktion (a) und der Probe L1f ($d_i = 15$ nm) nach der Reaktion (b) gezeigt. In beiden Aufnahmen sind deutliche Ringstrukturen erkennbar, welche zu den ausgeprägten Maxima in den radial gemittelten (markierter Winkelbereich in (a)) Linienprofilen führen (rechts). Der erste Peak bei $2,5 \text{ \AA}^{-1}$ enthält Artefakte der Elektronenkanone und ist daher gestrichelt dargestellt. Die farbigen vertikalen Linien markieren die errechneten Positionen der Beugungsringe von Co (schwarz), CoO (rot) und Co_3O_4 (blau). In (c) und (d) sind die Intensitätsprofile für die Probe L2f auf Al_2O_3 ($d_i = 22$ nm) und L3f auf UNCD ($d_i = 21$ nm) dargestellt. Veröffentlicht in [100, SB-1]

(face-centered cubic) für metallisches Cobalt², der NaCl-Struktur für CoO und der Spinellstruktur für Co₃O₄ ergeben sich die in Abbildung 4.3 gekennzeichneten Reflexpositionen. Die Höhe des ersten erwarteten Reflexes ist jeweils auf die Intensität des ersten experimentellen Peaks normiert. Eine Übersicht der betrachteten Cobalt-Strukturen ist in Anhang A.1 zu finden.

Vor der Reaktion zeigen die RHEED-Aufnahmen an großen Clustern in Abbildung 4.3a in Übereinstimmung mit den GIXANES-Messungen nur Anteile von Co und CoO. Nach dem TPRx-Experiment unter reaktiven Bedingungen ist eine deutliche Änderung im RHEED-Bild zu erkennen, die vor allem das zweifache Maximum der Co₃O₄-Struktur bei $4,2 \text{ \AA}^{-1}$ dominiert (siehe Abbildung 4.3b). Zusätzlich sind noch CoO-Anteile erkennbar. Im Vergleich hierzu tritt in Abbildung 4.3c (Probe L2) ein stärker ausgeprägter Doppelpeak auf, welcher für einen höheren Co₃O₄-Anteil der größeren Cluster auf Al₂O₃ spricht.

Im Unterschied zu diesen Proben zeigen die Cluster auf UNCD in Abbildung 4.3d einen besonders stark ausgeprägten CoO-Reflex bei 3 \AA^{-1} . Ebenso wird die Profilstruktur bei $4,2 \text{ \AA}^{-1}$ von CoO dominiert und tritt als ein breites Maximum auf. Insgesamt ist eine qualitativ gute Übereinstimmung der Aussagen aus den RHEED-Untersuchungen zur Clusterzusammensetzung mit den GIXANES-Resultaten in Abbildung 4.2 festzustellen. Damit werden die beobachteten strukturellen Übergänge zusätzlich über die Identifizierung ihrer Kristallstruktur bestätigt.

In Ergänzung zu den durch GIXANES und RHEED beobachteten Änderungen der Clusterstruktur und -zusammensetzung wird GISAXS genutzt, um die Morphologie der Partikel *in-situ* zu untersuchen. Abbildung 4.4 zeigt zwei GISAXS-Aufnahmen zu Beginn und zum Ende des TPRx-Experiments. Im direkten Vergleich lassen sich nur geringe Unterschiede erkennen, welche aber bereits für eine Änderung der Clustermorphologie sprechen. So wirkt das GISAXS-Bild nach dem TPRx-Experiment kompakter und zeigt im Bereich der roten Markierung eine geringere Ausdehnung. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, werden zur weiteren Auswertung horizontale Profile entlang der roten Linie in Abbildung 4.4 extrahiert und mit dem Softwarepaket *IRENA* ausgewertet. Hierfür erfolgt zuerst ein Hintergrundabzug mit Aufnahmen an reinen UNCD- bzw. Al₂O₃-Substraten ohne Cluster. Als Annahmen fließen weiterhin die Partikelform (Spheroid) und die Form der Größenverteilung (Schulz-Zimm) in die Auswertung ein.

Die für jeden Temperaturschritt extrahierten Linienprofile aus den GISAXS-Bildern der Probe L2 sind in Abbildung 4.5a dargestellt. Eine Änderung der Partikelmorphologie lässt sich beim Temperaturschritt auf 250°C erkennen. In Abbildung 4.5b werden nun die an diese Schnitte angepassten Größenverteilungen für jede Temperatur gezeigt (vgl. Kapitel 2.2.2). Es fällt auf, dass bereits bei Raumtemperatur eine um etwa 5 nm kleinere mittlere Clustergröße bestimmt wird als in den TEM-Messungen. Eine

² Bis zu einem Durchmesser von etwa 30 nm treten metallische Cobalt-Partikel vorwiegend in der fcc-Struktur auf. Bei größeren Partikeldurchmessern und im Festkörper ist Cobalt in der hcp-Struktur (hexagonal close-packed) aufzufinden. [104]

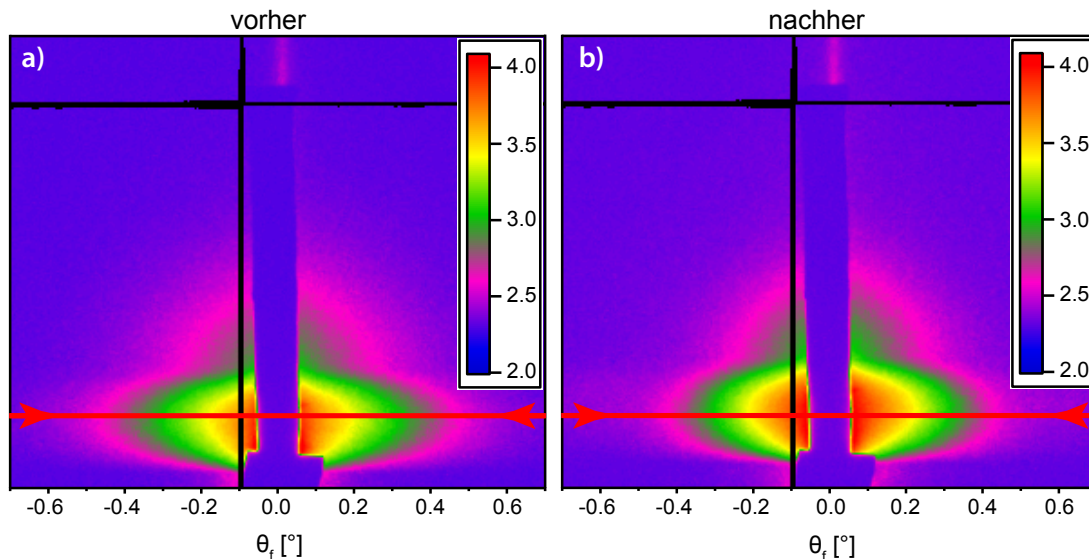


Abbildung 4.4: GISAXS-Aufnahmen an großen Clustern (L2, $d_i = 22 \text{ nm}$, Al_2O_3). (a) zeigt das GISAXS-Streubild zu Beginn des TPRx-Experiments bei Raumtemperatur. Nach dem TPRx-Experiment wieder bei Raumtemperatur (b) sind geringe Unterschiede erkennbar. So wirkt das Streubild in (b) kompakter und zeigt im Bereich der roten Linie eine geringere Ausdehnung. Entlang der roten Linie werden für die spätere Größenanalyse der Partikel Linienprofile aus den Rohbildern extrahiert und in Abbildung 4.5 weiter ausgewertet. Die fehlende Intensität bei $\theta_f = 0$ rührt vom „Beamstop“ zum Blocken des direkten Strahls her. Die schwarzen Linien sind detektorbedingt und markieren die Sensormitte.

mögliche Ursache für diesen Unterschied könnte der durchgeführte Hintergrundabzug sein, der durch die Verwendung von relativ rauen Substraten (vgl. Kapitel 3.2.1) als besonders kritisch einzuschätzen ist. Die große Stärke von GISAXS gegenüber TEM ist neben den *in-situ*-Untersuchungen unter reaktiven Bedingungen die statistische Relevanz der beobachteten Partikeleigenschaften. Während in TEM bis zu einige hundert Teilchen untersucht werden, mittelt GISAXS über mehr als 10^7 Teilchen.

Für die Probe L2 startet die Größenverteilung in Abbildung 4.5b/c bei 25°C mit einem Partikeldurchmesser von etwa 15 nm und teilt sich bei 250°C in zwei Größen. Verglichen mit dem initialen Durchmesser d_i werden dabei Objekte mit einer größeren und kleineren lateralen Ausdehnung beobachtet. Dieses Verhalten lässt sich auch bei den kleineren Clustern der Probe L1 in Abbildung 4.5d finden. Im Gegensatz zu den Clustern auf Al_2O_3 (L1, L2) erscheint die Aufspaltung der Größenverteilung der Probe L3 auf UNCD viel ausgeprägter. Ebenfalls ist zu bemerken, dass die Fits für die Proben L1 und L3 in Abbildung 4.5d/e sehr kleine Fehlerbalken liefern. Die genaue Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden, lässt sich aber in den Details der Fitprozedur vermuten. Ergänzend hierzu sind die GISAXS-Schnitte der Proben L1 und L3 in Abbildung 4.6 dargestellt. Im direkten Vergleich mit den Schnitten in Abbildung 4.5a ist qualitativ dasselbe Verhalten erkennbar.

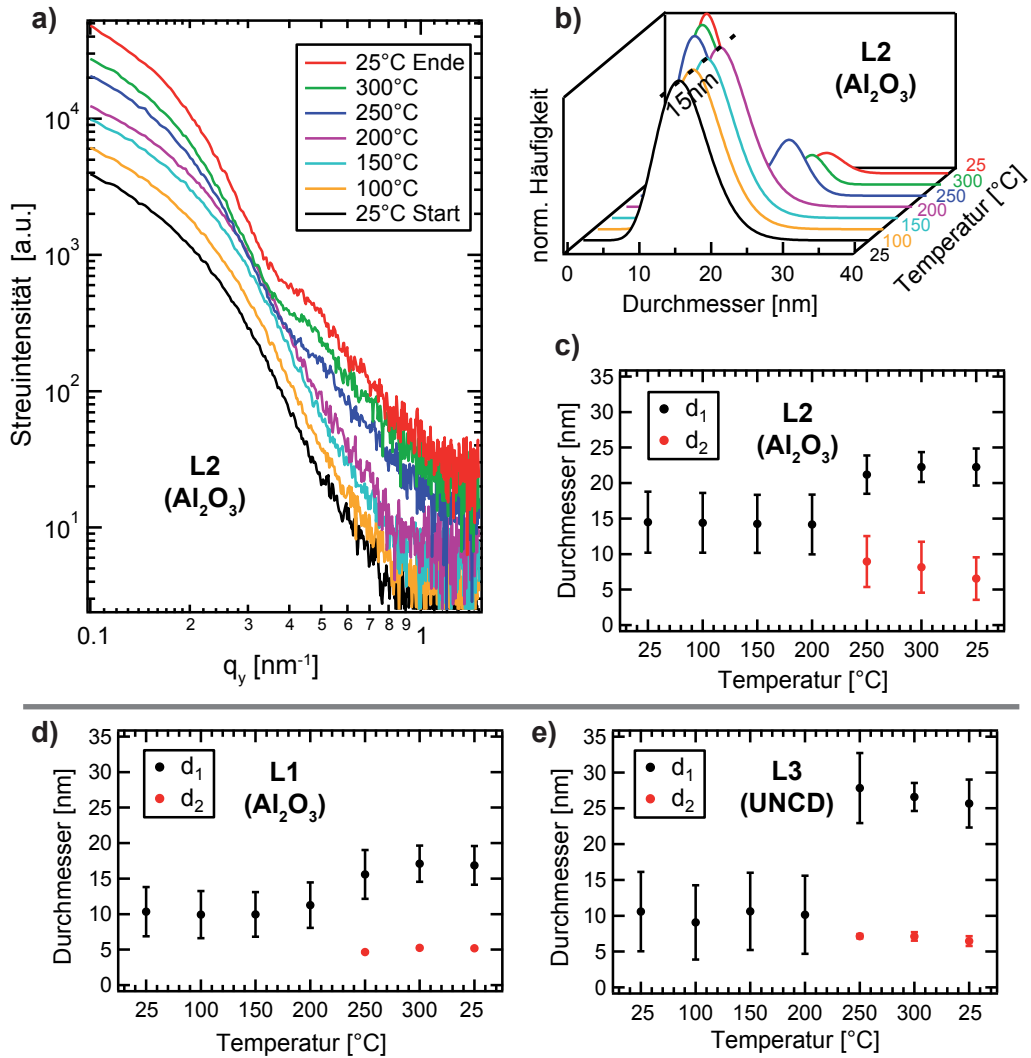


Abbildung 4.5: Partikelgrößenbestimmung mittels GISAXS an großen Clustern. Die aus Abbildung 4.4 extrahierten und auf den Streuvektor q_y umgerechneten Profile für L2 ($d_i = 22$ nm, Al₂O₃) sind in (a) für die verschiedenen Temperaturen während des TPRx-Experiments vertikal versetzt dargestellt. Hieran lassen sich die in (b) gezeigten Größenverteilungen der Partikel anpassen. Der mittlere Clusterdurchmesser ändert sich im Verlauf des TPRx-Experiments und zeigt ein Aufsplitten der Verteilung in zwei Größen. Ein ähnliches Verhalten ist für L1 ($d_i = 15$ nm, Al₂O₃) in (d) und L3 ($d_i = 21$ nm, UNCD) in (e) zu beobachten. Die dargestellten Fehlerbalken geben die jeweilige Breite der ermittelten Größenverteilung an. Die zugehörigen GISAXS-Schnitte der Proben L1 und L3 werden in Abbildung 4.6 gezeigt. Veröffentlicht in [100, SB-1]

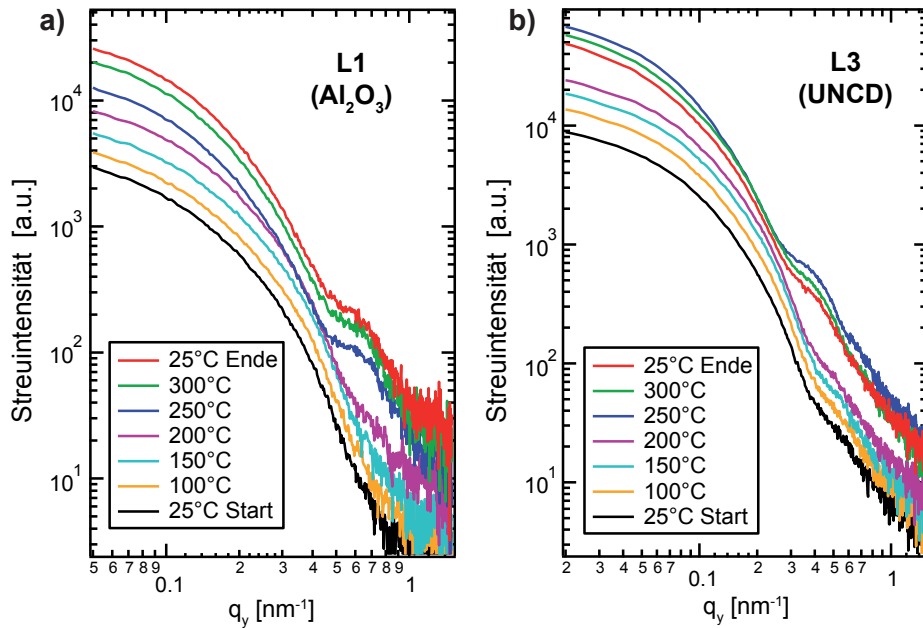


Abbildung 4.6: GISAXS-Profil für die Proben L1 ($d_i = 15$ nm, Al₂O₃) in (a) und L3 ($d_i = 21$ nm, UNCD) in (b). Die horizontalen Schnitte aus den GISAXS-Bildern für verschiedene Temperaturen sind vertikal versetzt dargestellt. Eine ausgeprägte Änderung ist in beiden Fällen bei 250°C zu beobachten. Die hieraus abgeleiteten Größenverläufe werden in Abbildung 4.5d und e gezeigt. Veröffentlicht in [100, SB-1]

Als Ursache für die Aufspaltung der Größenverteilung kommen mehrere Möglichkeiten in Frage. Zum einen könnten die oxidierten Cluster aus kleineren Kristalliten bestehen, die durch GISAXS detektiert werden [105]. In den später vorgestellten TEM-Bildern ist in der Tat eine körnige Partikelstruktur zu erkennen (siehe Abbildung 4.9). Als Alternative ist auch das Auftreten einer Kern-Hüllen-Struktur denkbar, die zur Beobachtung der unterschiedlichen Größen führt. In diesem Fall könnte der größere Messwert dem äußeren und der kleinere dem inneren Durchmesser entsprechen. In der Literatur gibt es GISAXS-Studien, die hohle Strukturen unter der Verwendung spezieller Formfaktoren untersuchen [106, 107]. Da sich die bimodale Größenverteilung erst bei höheren Temperaturen entwickelt, kann die Produktion verschiedener Partikelgrößen in der Clusterquelle ausgeschlossen werden. Somit lässt sich zumindest der zweite Peak bei größeren Partikeldurchmessern der äußeren Morphologie der Cluster zuordnen. Im Vergleich der Abbildungen 4.5c, d und e zeigt sich insbesondere für die Cluster auf UNCD (L3) eine ausgeprägte Vergrößerung des lateralen Partikeldurchmessers. Dieses Ergebnis wird durch die im Folgenden vorgestellten TEM-Messungen weiter untermauert. Außerdem ist anzumerken, dass die Aufspaltung der Größenverteilung für alle Proben bei 250°C stattfindet, wenn die Partikel hauptsächlich aus CoO bestehen und kein metallisches Cobalt mehr vorhanden ist (siehe Abbildung 4.2 L1: 100% CoO; L2: 65% CoO, 35% Co₃O₄; L3: 100% CoO).

Mithilfe der GIXANES-, RHEED- und GISAXS-Messungen lassen sich bereits Änderungen in der Stöchiometrie, Struktur und Größe in Abhängigkeit vom initialen Partikeldurchmesser und dem gewählten Substrat ableiten. Für eine weiterführende Analyse werden nun die geometrischen Eigenschaften der Partikel mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen vor und nach dem TPRx-Experiment näher betrachtet. Hierfür wurden die Co-Cluster gleichzeitig mit den Proben für GIXANES, GISAXS und RHEED auf TEM-Netzchen deponiert und anschließend denselben Reaktionsbindungen unterzogen. Die TEM-Netzchen sind für eine bessere Vergleichbarkeit mit den auf Al_2O_3 deponierten Proben ebenfalls mit einem dünnen Al_2O_3 -Film beschichtet. Anstelle der UNCD-Proben werden im TEM amorphe Kohlenstoff-Netzchen verwendet. Mithilfe von Übersichtsaufnahmen, die im Rahmen der Bachelorarbeit von Kevin Oldenburg [108] aufgenommen wurden, sind Größenverteilungen der einzelnen Proben entstanden. Hierbei wird die Fläche einzelner Partikel vermessen und unter Annahme einer Kugelform in einen Durchmesser umgerechnet. Abbildung 4.7 zeigt die so erhaltenen Größenverteilungen vor und nach dem TPRx-Experiment. Insgesamt ist für alle Proben eine recht breite Verteilung der Clustergrößen zu erkennen. Dies liegt mögli-

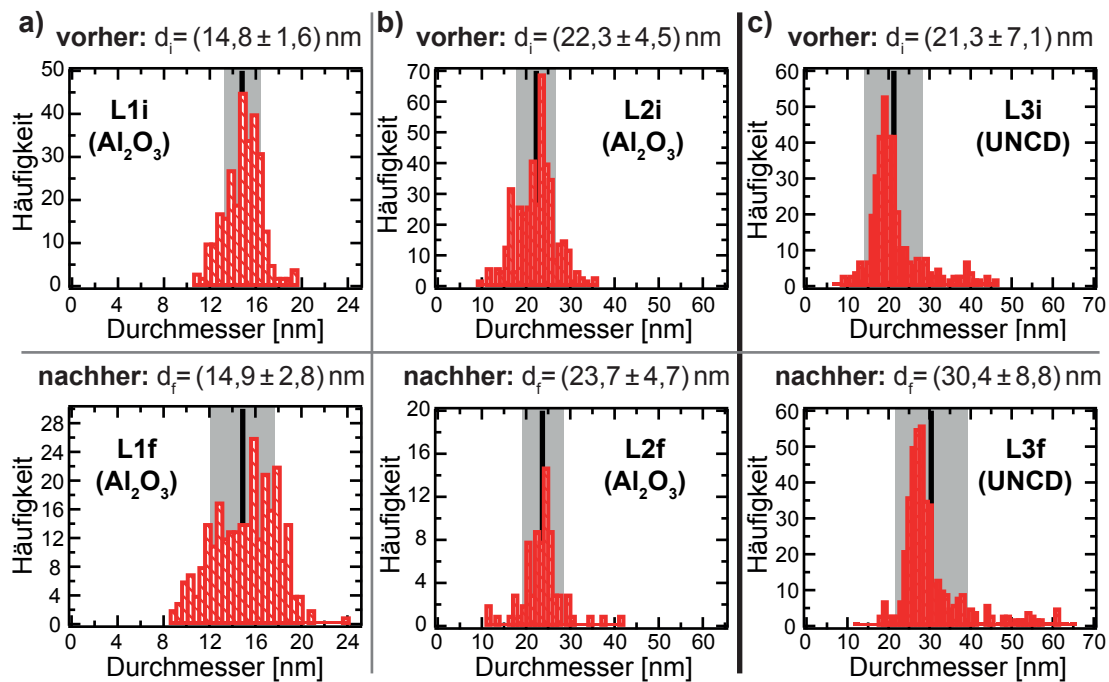


Abbildung 4.7: Verteilung der Clusterdurchmesser aus TEM-Messungen vor (oben) und nach dem TPRx-Experiment (unten) für die Proben L1 (a), L2 (b) und L3 (c). Die schwarze vertikale Linie zeigt jeweils die mittlere Clustergröße. Die Standardabweichung des Mittelwertes ist grau hinterlegt dargestellt und als Fehler des Clusterdurchmessers angegeben. Für L1i/f (a) und L2i/f (b) auf Al_2O_3 ist nur eine kleine Änderung des Clusterdurchmessers zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigen die Cluster auf den Kohlenstoff-Netzchen (L3i/f) eine enorme Durchmesseränderung von etwa 9 nm. Veröffentlicht in [100, SB-1]

cherweise an den verwendeten Parametern bei der Clusterproduktion (siehe Kapitel 3.2.1), die auf das Erzielen relativ hoher Belegungen optimiert sind. Große Cluster auf Al_2O_3 in Abbildung 4.7a/b (L1 und L2) zeigen nur eine kleine Änderung des äußeren Durchmessers während der Reaktion. Im Gegensatz hierzu ist für die Partikel auf Kohlenstoff (L3) eine Zunahme des mittleren Durchmessers von etwa 9 nm zu beobachten (Abbildung 4.7c). Dieses Verhalten deckt sich mit den GISAXS-Ergebnissen in Abbildung 4.5e und weist auf einen ausgeprägten Substrateffekt hin.

Repräsentative hochauflösende TEM-Aufnahmen (Hellfeld) einzelner Cluster der Proben L1, L2 und L3 vor dem TPRx-Experiment sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Der Cluster auf Al_2O_3 in Abbildung 4.8a besteht aus einem dunklen Kern und einer helleren Hülle. Diese entsteht durch Oxidation der Partikeloberfläche, wenn die Proben nach der Deposition an Luft gelangen. In Abbildung 4.8b sind verschiedene Kristallstrukturen im Kern- bzw. Hüllbereich zu sehen. Dies unterstützt die in RHEED beobachteten unterschiedlichen Kristallstrukturen (siehe Abbildung 4.3) und zeigt das Vorhandensein verschiedener Cobalt-Phasen vor den TPRx-Experimenten auf. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Cluster auf den Kohlenstoff-Netzchen in Abbildung 4.8c. So weist der Kern im Vergleich mit der Hülle eine andere kristalline Struktur auf. Außerdem können auf dieser Probe viele verschiedene Partikelformen wie Kugeln, Dreiecke oder auch rechteckige Cluster, wie exemplarisch in Abbildung 4.8c gezeigt, beobachtet werden [108]. In GISAXS dient ein kugelähnlicher Formfaktor (Spheroid) für den Fit der horizontalen Schnitte. Möglicherweise liegt in diesem Verfahren und den nicht kugelförmigen Partikeln eine Ursache für die durchweg kleineren Partikeldurchmesser in den GISAXS-Messungen, verglichen mit den TEM-Ergebnissen (vgl. Abbildung 4.5 und 4.7).

Nach dem TPRx-Experiment ist eine deutliche Morphologieänderung der Cluster in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.9 zu beobachten. Für alle drei Proben L1 und L2 (auf Al_2O_3) sowie L3 (auf Kohlenstoff) bestehen die Partikel nun aus einem hellen Kern umgeben von einem dunklen Bereich, bevor der äußere Teil wieder heller erscheint. Dieses Erscheinungsbild deutet auf hohle Nanopartikel verschiedener Größe hin, welche durch den „nanoscale“-Kirkendall-Effekt (unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit von Metall- und Sauerstoffionen bei der Oxidation, siehe Kapitel 2.4) entstehen. In diesem Fall führt der Kirkendall-Effekt zur Bildung hohler Nanopartikel, deren Hülle aus Cobaltoxyden (CoO und Co_3O_4) besteht, wie mithilfe von GIXANES und RHEED gezeigt werden konnte (vgl. Abbildung 4.2 und 4.3).

Während der Cluster in Abbildung 4.9a annähernd kugelförmig mit einem inneren Durchmesser der Oxidhülle von etwa 5 nm erscheint, sind die Partikel in (b) und (c) aus mehreren Kristalliten zusammengesetzt. Der innere Durchmesser in (b) beträgt etwa 7 nm und in (c) 8 nm. Besonders in (c) fällt auf, dass die dunkle Oxidhülle von einem relativ großen helleren Bereich umrandet wird. Dies deutet auf eine scheibenförmige Geometrie mit geringerer Höhe hin, die sich um den Partikel während der Oxidation ausbildet und vor allem im linken und unteren Bereich des Partikels gut zu

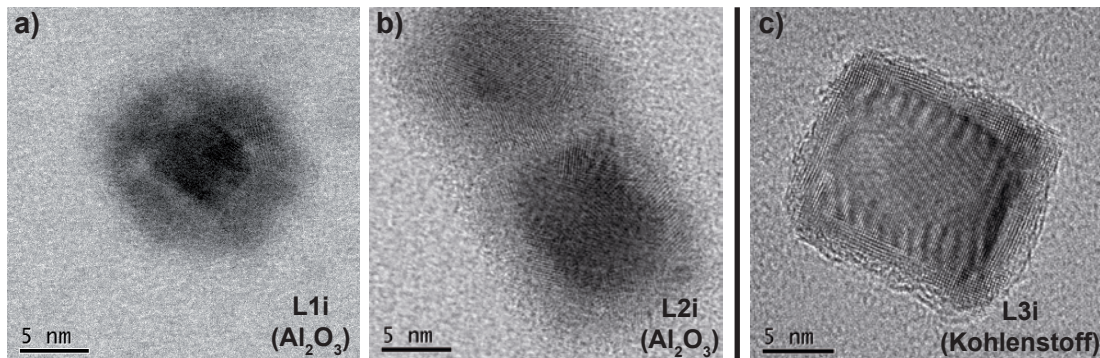


Abbildung 4.8: Repräsentative hochauflösende TEM-Aufnahmen vor der Reaktion. Die großen Cluster auf Al_2O_3 (L1, $d_i = 15 \text{ nm}$; L2, $d_i = 22 \text{ nm}$) werden in (a) und (b), die auf Kohlenstoff (L3, $d_i = 21 \text{ nm}$) in (c) gezeigt. In allen Aufnahmen ist eine hellere Hülle um einen dunklen Kern zu sehen, was auf eine teilweise Oxidation an der Partikeloberfläche hindeutet. In (c) ist außerdem ein deutlicher struktureller Unterschied zwischen dem rechteckigen Kern- und dem Hüllbereich zu erkennen. Veröffentlicht in [100, SB-1]

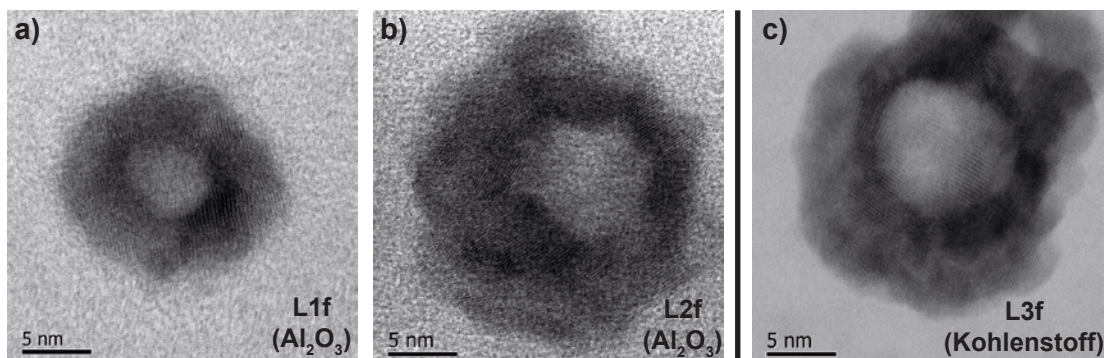


Abbildung 4.9: Repräsentative hochauflösende TEM-Aufnahmen nach dem TPRx-Experiment. Die großen Cluster auf Al_2O_3 (L1, $d_i = 15 \text{ nm}$; L2, $d_i = 22 \text{ nm}$) sind in (a) und (b), die auf Kohlenstoff (L3, $d_i = 21 \text{ nm}$) in (c) zu sehen. In allen drei Aufnahmen erscheint der Kern hell und ist von einem dunklen Bereich umgeben. Die äußersten Bereiche erscheinen dann wieder heller. Anhand der Bilder lassen sich hohle Cluster vermuten, die durch den Kirkendall-Effekt entstehen. Bei dem Partikel auf Kohlenstoff (c) fällt weiterhin eine helle scheibenförmige Struktur um die Hülle im linken und unteren Bereich des Partikels auf. Veröffentlicht in [100, SB-1]

erkennen ist. In Abbildung 4.10 werden STEM-HAADF-Aufnahmen (scanning transmission electron microscopy high-angle annular dark-field) weiterer charakteristischer Cluster der Proben L2 und L3 zusammen mit azimuthal gemittelten Intensitätsprofilen durch die Partikelmitte vorgestellt. Hier zeigt sich besonders deutlich, dass es im Falle des Kohlenstoff-Substrats zur Ausbildung einer flachen scheibenförmigen Struktur um die Partikel kommt. Insgesamt ist diese Geometrie ein entscheidender Aspekt zur Erklärung des starken Durchmesserzuwachses von Partikeln auf Kohlenstoff bzw. UNCD (Probe L3), die sowohl durch TEM-Messungen (siehe Abbildung 4.7) als auch durch statistisch bedeutsamere GISAXS-Untersuchungen (siehe Abbildung 4.5) belegt werden.

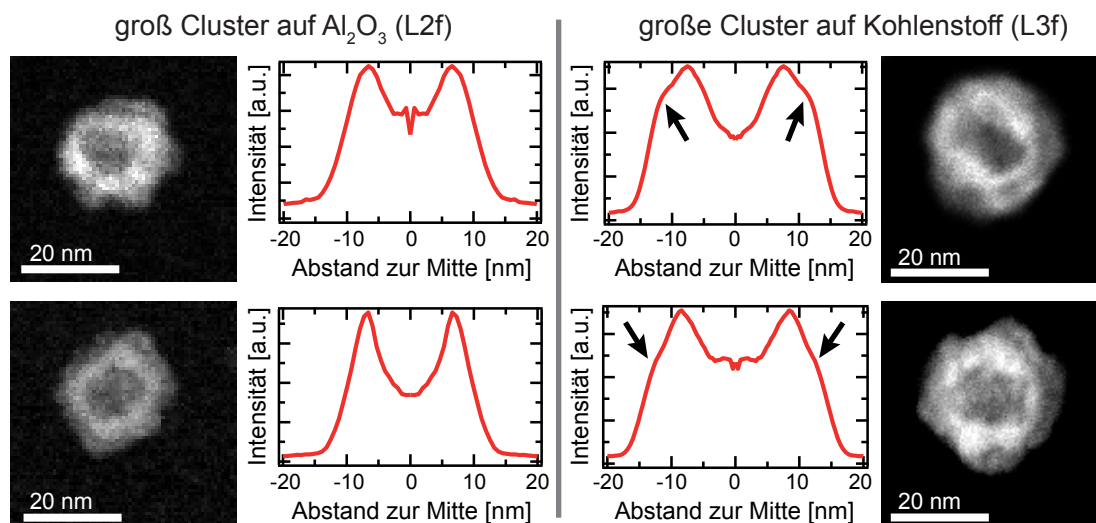


Abbildung 4.10: Charakteristische STEM-HAADF-Aufnahmen an großen Cobaltoxid-Clustern auf Al_2O_3 (links, L2, $d_i = 22\text{ nm}$) und Kohlenstoff (rechts, L3, $d_i = 21\text{ nm}$) nach der Reaktion. Neben den Bildern werden über alle azimuthalen Orientierungen gemittelte Intensitätsprofile durch die Partikelmitte gezeigt. Während für die Partikel auf Al_2O_3 schnell abfallende Kurven zum Clusterrand zu beobachten sind, erkennt man beim Kohlenstoff-Substrat ausgeprägte Schultern (siehe Pfeile) in den Profilen. Diese deuten auf die Ausbildung einer flachen scheibenförmigen Struktur mit einer geringen Höhe um die eigentlichen Partikel hin. Veröffentlicht in [100, SB-1]

4.2 MITTLERE CLUSTER

In Abbildung 4.11 sind STEM-HAADF-Aufnahmen mittelgroßer Cluster auf Al_2O_3 (M1, $d_i = 4,4\text{ nm}$) vor und nach dem TPRx-Experiment zu sehen. Insgesamt wirken die Cluster etwas unscharf, was vor allem durch den Einfluss der Al_2O_3 -Schicht auf die TEM-Aufnahmen begründet werden kann. So streut dieser amorphe Film mehr Elektronen als die reinen Kohlenstoff-Netzchen und verschlechtert damit die Abbildung in hochauflösenden TEM-Bildern. Die Größenverteilungen unterhalb der STEM-HAADF-

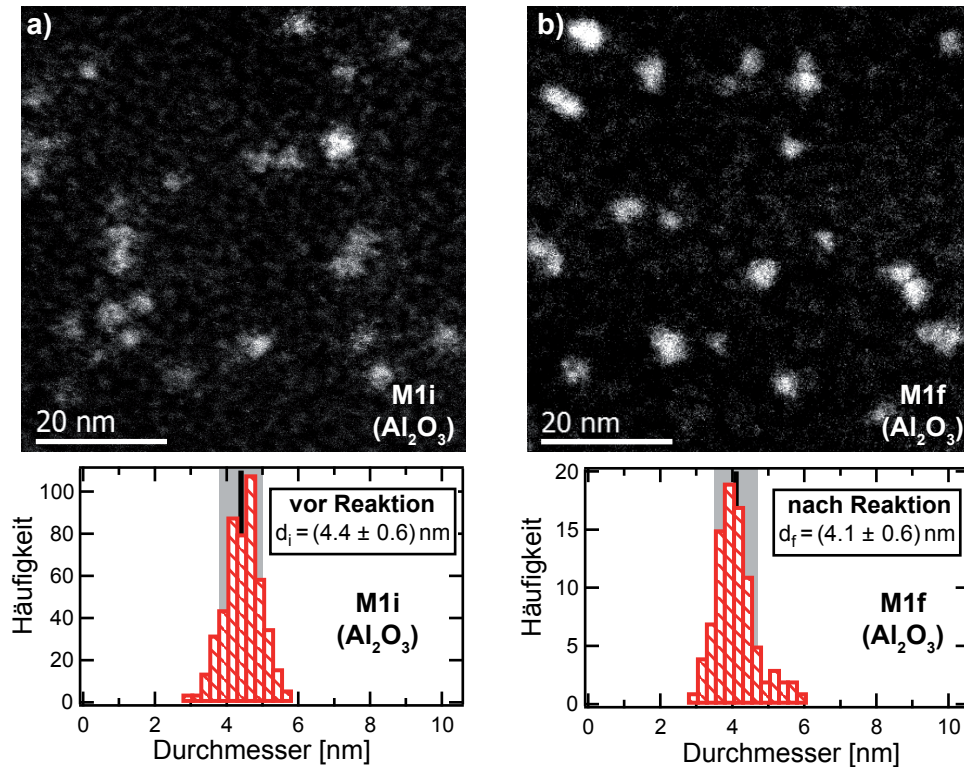


Abbildung 4.11: STEM-HAADF-Aufnahmen an mittleren Clustern auf Al_2O_3 (M1, $d_i = 4,4\text{ nm}$) vor und nach dem TPRx-Experiment unter reaktiven Bedingungen. Die schwarze Linie in den Verteilungen zeigt den mittleren Partikeldurchmesser. Die Standardabweichung des Mittelwertes ist Grau hinterlegt dargestellt und als Fehler des Clusterdurchmessers angegeben. Im Verlauf der TPRx-Behandlung sind kaum Änderungen der mittleren Partikelgröße erkennbar. Veröffentlicht in [100, SB-1]

Bilder werden aus Übersichtsaufnahmen gewonnen und zeigen nur eine geringfügige Änderung der Partikelgröße während des TPRx-Experiments. In GISAXS kann dieses Ergebnis an einer zu M1 vergleichbaren Probe bestätigt werden. Die entsprechenden Daten sind in Anhang A.2 in Abbildung A.5 gezeigt.

Wie bei den großen Clustern werden hier ebenfalls GIXANES-Messungen durchgeführt, um die Zusammensetzung der Partikel zu untersuchen (siehe Abbildung 4.12). Bereits beim Probenentransport an Luft bei Raumtemperatur sind die Cluster vollständig oxidiert und bestehen zu 90% aus CoO , während kein metallisches Cobalt mehr vorhanden ist. Im Laufe des TPRx-Experiments unter reaktiven Bedingungen wird nur ein kleiner Teil des CoO zu Co_3O_4 oxidiert. Im Ergebnis bestehen die Partikel am Ende des Experiments aus etwa 75% CoO und 25% Co_3O_4 . Die mittlere Oxidationszahl ändert sich kaum und beträgt etwa 2,2. Ähnlich große Cluster auf UNCD (M2) zeigen qualitativ dasselbe Verhalten (siehe Abbildung A.6 in Anhang A.2). Der anfängliche CoO -Anteil ist mit 60% zwar etwas niedriger als bei den Partikeln auf Al_2O_3 , ändert sich im Verlauf des Experiments aber nur wenig, sodass die Cluster schließlich aus

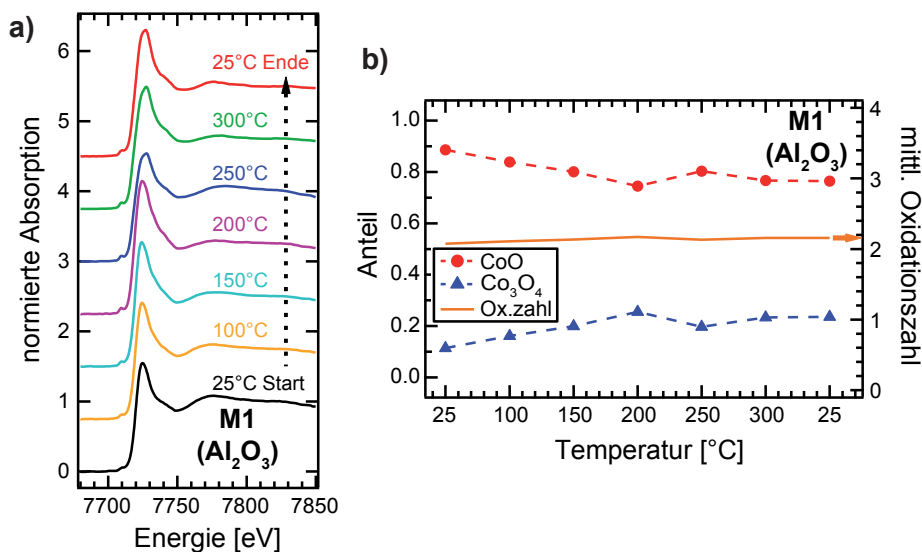


Abbildung 4.12: *In-situ*-GIXANES-Messungen mittelgroßer Cluster auf Al_2O_3 (M1, $d_i = 4,4$ nm). Die normierten Spektren (a) während des TPRx-Experiments sind zur besseren Vergleichbarkeit vertikal versetzt dargestellt und zeigen kaum Änderungen. In der hieraus erhaltenen Clusterzusammensetzung (b) sind nur CoO (rote Kreise) und Co_3O_4 (blaue Dreiecke) zu finden (vgl. Abbildung 4.1 und 4.2). Die mittlere Oxidationszahl (durchgezogene orange Kurve) ändert sich im Verlauf des Experiments kaum und weist auf CoO als stabile dominierende Phase hin. Veröffentlicht in [100, SB-1]

50% CoO und 50% Co_3O_4 bestehen. Die mittlere Oxidationszahl ändert sich auch hier kaum und beträgt etwa 2,3. Insgesamt weist dieses Verhalten auf einen sehr stabilen Oxidationszustand dieser mittelgroßen Nanopartikel hin.

4.3 KLEINE CLUSTER

Zur Erweiterung des untersuchten Größenbereichs hin zu kleineren Partikeln werden Nanopartikel in der Gruppe von Peter Lievens (KU Leuven, Belgien) mit einer Laser-Verdampfungs-Quelle erzeugt. Eine kurze Beschreibung dieser Anlage erfolgt in Anhang A.2.2, weitere Details sind in [109, 110] zu finden. Die typische Clustergröße der Proben S1 und S2 beträgt etwa 2 nm, die von S3 1,4 nm. Die entsprechenden Größenverteilungen sind in Anhang A.2.2 in Abbildung A.7 dargestellt. STEM-HAADF-Aufnahmen an diesen Partikeln nach der Deposition auf Al_2O_3 (S1) bzw. amorphem Kohlenstoff (S2) und dem Transport an Luft sind in Abbildung 4.13 zu sehen. Ein Vergleich der beiden Bilder zeigt, dass auf Kohlenstoff (b) vorwiegend kompakte Cluster zu finden sind, während auf Al_2O_3 (a) sowohl kompakte Cluster (Pfeil „I“) als auch einzelne Atome oder kleine Aggregate (Peile „II“) auftreten. Ein Vergleich größerer Bildausschnitte derselben Proben zeigt Abbildung A.8 im Anhang. Auch hier wird deutlich, dass auf Kohlenstoff wesentlich weniger Einzelatome oder Aggregate zu fin-

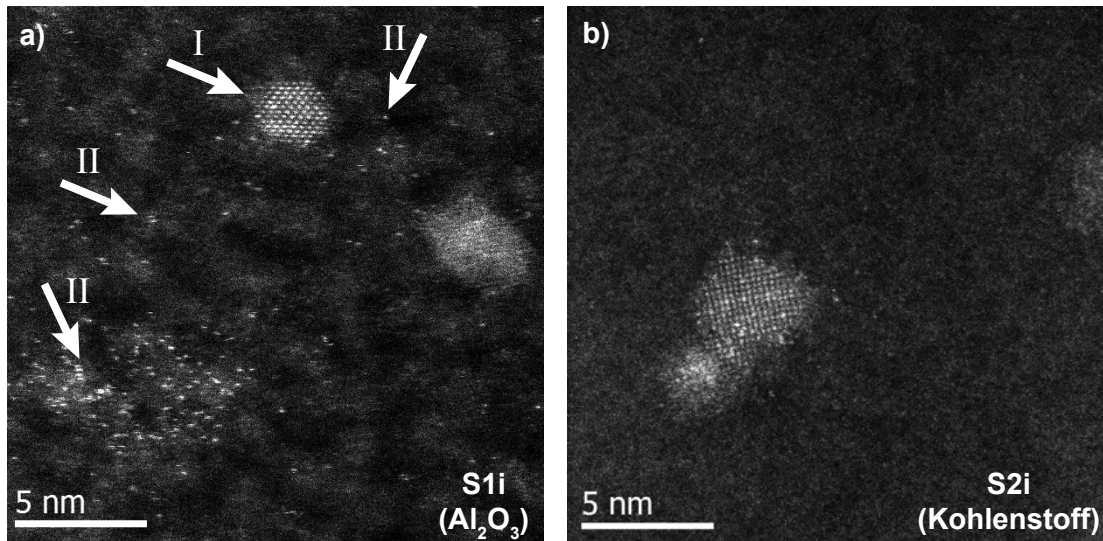


Abbildung 4.13: Repräsentative STEM-HAADF-Aufnahmen kleiner Cluster auf Al_2O_3 (a) und UNCD (b). Die hellen Punkte in den Aufnahmen sind einzelne Cobaltatome oder extrem kleine Cobalt-Cluster. Im Vergleich sind auf den Al_2O_3 -beschichteten TEM-Netzchen neben kompakten Partikeln (Pfeil „I“) deutlich mehr fragmentierte Partikel (Pfeil „II“) zu finden als auf Kohlenstoff. Veröffentlicht in [100, SB-1]

den sind als auf Al_2O_3 . Da beide Proben in derselben Clusterquelle unter identischen Bedingungen hergestellt werden, deutet diese Beobachtung auf eine Umstrukturierung oder teilweise Fragmentierung der kleinen Partikel auf Al_2O_3 beim Kontakt mit Luft bei Raumtemperatur hin. Eine mögliche Ursache hierfür könnten Kanten von Al_2O_3 -Inseln sein, die häufig bei der Anwendung des ALD-Verfahrens auf inerten Oberflächen zu beobachten sind [111, 112, 113]. Landen die Cluster auf oder in der Nähe dieser Kanten, wechselwirken sie sowohl mit dem Al_2O_3 -Film als auch dem Kohlenstoff-Netzchen. Hierdurch kann der Cluster stark verformt werden oder auch fragmentieren. Außerdem weisen Inselkanten meist ungesättigte Bindungen auf und sind besonders reaktiv [114]. Die Co-Atome der Cluster könnten in die Struktur der Al_2O_3 -Inseln eingebaut werden, sich dabei selbst in ein stabiles Oxid umwandeln und gleichzeitig die Insel stabilisieren.

Die temperaturabhängige Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der 2 nm Cluster auf Al_2O_3 ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Genau wie bei den mittelgroßen Partikeln sind diese Cluster nach dem Kontakt mit Luft vollständig oxidiert und bestehen vor dem TPRx-Experiment zu 80% aus CoO und 20% Co_3O_4 . An dieser Stelle ist anzumerken, dass GIXANES für diese kleinen Cluster primär nicht die strukturellen Eigenschaften der Partikel, sondern vielmehr deren Oxidationszustand (mittlere Oxidationszahl) abbildet, welcher auch die Bindung zum Substrat widerspiegelt. Während der TPRx-Experimente ändert sich die Partikelzusammensetzung kaum, was zu einer nahezu konstanten mittleren Oxidationszahl von 2,2 führt und die Robustheit

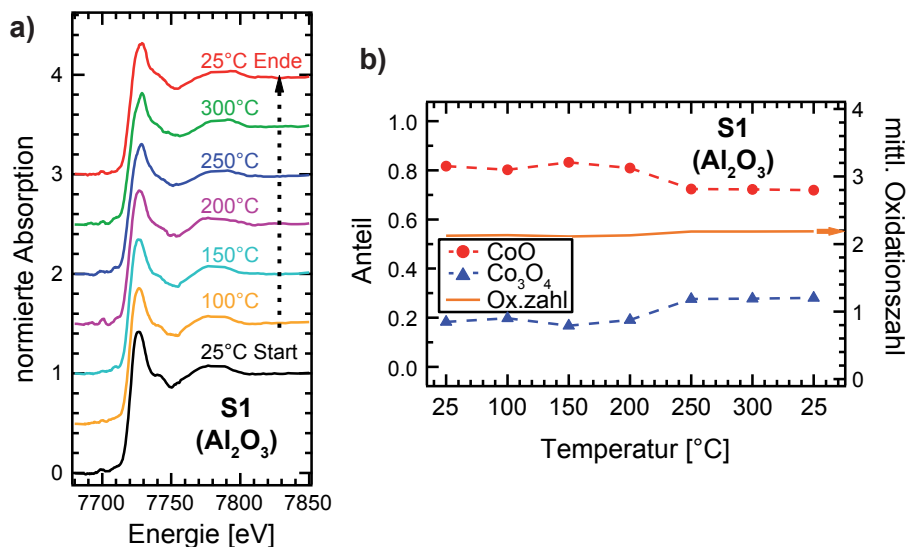


Abbildung 4.14: *In-situ*-GIXANES-Messungen an kleinen Co-Clustern auf Al_2O_3 (S1, $d_i = 2$ nm). Die normierten Spektren (a) während des TPRx-Experiments sind zur besseren Vergleichbarkeit vertikal versetzt dargestellt und zeigen kaum Änderungen. In der hieraus erhaltenen Clusterzusammensetzung (b) sind nur CoO (rote Kreise) und Co_3O_4 (blaue Dreiecke) zu finden (vgl. Abbildung 4.1 und 4.2). Die mittlere Oxidationszahl (durchgezogene orange Kurve) ändert sich im Verlauf des Experiments kaum und weist, ähnlich wie bei den mittelgroßen Partikeln, auf CoO als dominierende Phase hin. Veröffentlicht in [100, SB-1]

des Oxidationszustandes dieser kleinen Partikel hervorhebt. Am Ende bestehen die kleinen Cluster (S1) zu 70% aus CoO und 30% aus Co_3O_4 . In der Abbildung A.10a im Anhang sind zusätzlich *in-situ*-GISAXS-Messungen dargestellt, die keine Änderung in der Morphologie oder Anzeichen eines Sinterprozesses zeigen.

Noch kleinere Cluster auf Al_2O_3 (S3, $d_i = 1,4$ nm) weisen qualitativ dieselbe Entwicklung des Oxidationszustandes auf. Die GIXANES-Spektren im Anhang in Abbildung A.9 zeigen erneut eine nahezu konstante mittlere Oxidationszahl von etwa 2,15 während des TPRx-Experiments. Am Ende bestehen die Partikel zu 80% aus CoO und 20% aus Co_3O_4 . Dies weist auch für die kleinsten untersuchten Partikel auf eine sehr stabile CoO-Phase hin. Ebenso können morphologische Änderungen unter den reaktiven Bedingungen für diese Partikel mithilfe von GISAXS-Aufnahmen (siehe Abbildung A.10) ausgeschlossen werden.

4.4 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE ZU DEN COBALT-CLUSTERN UNTER KATALYTISCHEN REAKTIONSBEDINGUNGEN

Die stärksten Änderungen der Morphologie und Zusammensetzung treten bei großen Clustern mit einem Durchmesser von etwa 20 nm auf. Offensichtlich zeigen diese

einen ausgeprägten Kirkendall-Effekt und ein unterschiedliches Verhalten je nach gewähltem Substrat. Abbildung 4.15 fasst die in den TEM-Messungen beobachteten Größenänderungen zusammen. Der mittlere Partikeldurchmesser d_f nach dem TPRx-Experiment (Ordinate) ist hier gegen den Durchmesser d_i vor dem TPRx-Experiment (Abszisse) für beide Substrate aufgetragen. Während bei den Clustern auf Al_2O_3 (L1, L2 – schwarz) nur eine geringe Größenänderung zu beobachten ist, zeigen die Partikel auf UNCD/Kohlenstoff (L3 – grau) eine erhebliche Vergrößerung ihres Durchmessers.

Eine Erklärung dieses Verhaltens lässt sich mithilfe eines einfachen geometrischen Modells finden. Unter der Annahme, dass der Cobalt-Gehalt eines jeden Clusters konstant bleibt, lässt sich der äußere Partikeldurchmesser abschätzen. Für den inneren Durchmesser der Hohlkugel wird angenommen, dass dieser der Größe des metallischen Co-Kerns vor dem TPRx-Experiment entspricht. Dies gilt unter Vernachlässi-

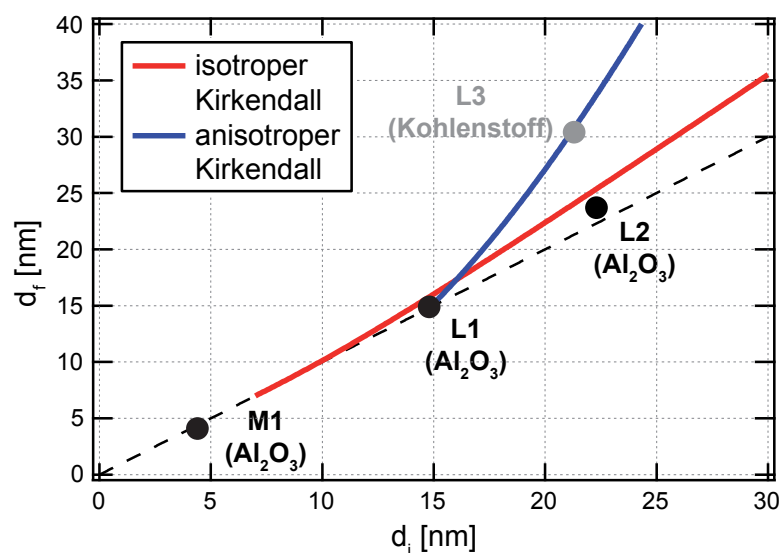


Abbildung 4.15: Änderung des lateralen Clusterdurchmessers im Verlauf der Reaktion. Die gemessenen Daten sind als Kreise dargestellt und den TEM-Histogrammen (Abbildung 4.7) entnommen. Mithilfe eines einfachen geometrischen Modells werden die erwarteten Größenänderungen durch den Kirkendall-Effekt berechnet. Beim isotropen Kirkendall-Effekt (rote Kurve) wird angenommen, dass sich das herausdiffundierende Material des Kernbereichs gleichmäßig an der äußeren Oxidschicht anlagert und wieder einen kugelförmigen Cluster bildet. Beim anisotropen Kirkendall-Effekt (blaue Kurve) bildet sich um den Partikel herum eine scheibenförmige Struktur mit geringer Höhe an der Substratoberfläche aus. Hierdurch wird in den TEM-Aufnahmen ein deutlich größerer Clusterdurchmesser sichtbar als beim isotropen Kirkendall-Effekt. Die Höhe dieser Scheibe ist mit 3,5 nm so angepasst, dass die experimentell ermittelte Größenzunahme für L3 auf der Kurve liegt. Veröffentlicht in [100, SB-1]

gung der langsamen Diffusion von Sauerstoff ins Clusterinnere [115]. Somit lässt sich für den finalen äußeren Partikeldurchmesser schreiben:

$$d_f^3 = d_i^3 + \frac{\rho_{\text{CoO}}}{\rho_{\text{Co}_3\text{O}_4}} (d_i - 2 \cdot w_s)^3 \quad (4.1)$$

Hierbei ist d_i der Durchmesser des ursprünglichen Co/CoO-Nanopartikels (Co-Kern, CoO-Hülle) vor der Reaktion, ρ_{Co} und $\rho_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ die Dichten von metallischem Cobalt und Cobalt(II,III)-oxid und w_s die Dicke der Oxidhülle, welche auf 3,5 nm bestimmt wird. An dieser Stelle ist anzumerken, dass im Vergleich zu metallischem Cobalt ($\rho_{\text{Co}} = 8,80 \text{ g/cm}^3$) die Dichten der beiden Cobaltoxide ($\rho_{\text{CoO}} = 6,45 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 6,07 \text{ g/cm}^3$) sehr ähnlich sind. Aus diesem Grund wird zur Beschreibung des finalen Partikelzustandes nur die Dichte von Co_3O_4 benutzt, obwohl in den Partikeln noch CoO vorhanden ist.

Im Falle des isotropen Kirkendall-Effektes (d.h. die Co-Diffusion wird nicht durch das Substrat beeinflusst) gilt für d_f die rote Kurve in Abbildung 4.15. Ab einer Clustergröße von 7 nm sind die Partikel nach dem Kontakt mit Luft nicht mehr vollständig durchoxidiert und besitzen einen metallischen Cobalt-Kern. Die erwartete Größenänderung im Laufe des TPRx-Experiments steigt mit zunehmendem Partikeldurchmesser. Bei den größeren Clustern steht zu Beginn mehr Material zur Verfügung, welches noch nicht oxidiert ist und durch die Oxidhülle diffundieren kann. Die beobachtete Größenänderung fällt dementsprechend stärker aus.

Kleinere Cluster unterhalb von ca. 7 nm Durchmesser zeigen keinen Kirkendall-Effekt (siehe Abbildung 4.11; Probe M1, $d_i = 4,4 \text{ nm}$). In der Literatur werden ähnliche Grenzen für chemisch präparierte Cobalt-Partikel (6 nm) genannt [116]. Insgesamt ist dieses Verhalten nicht überraschend, verläuft doch die Oxidation von Metallen, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, über einen zweistufigen Prozess der schnellen initialen Oxidation, gefolgt von einer langsamen weiteren Reaktion [117, 57]. Im Falle von Festkörpern bilden sich stabile 2 nm bis 10 nm dicke Oxidfilme aus [118, 57], die das Material passivieren und damit vor einer weiteren Oxidation schützen. Für Objekte von einigen Nanometern Durchmesser bedeutet dies die Oxidation des kompletten Partikelvolumens beim Kontakt mit Luft. Während des TPRx-Experiments tritt dann keine weitere Oxidation und somit auch keine Größenänderung auf.

Die experimentellen Daten der Cluster auf Al_2O_3 (L1, L2) stimmen gut mit diesem einfachen Modell in Abbildung 4.15 überein. Anders sieht es für die Partikel auf Kohlenstoff (L3) aus. Der finale Partikeldurchmesser ist hier viel größer als aus dem Modell erwartet. Dieser Unterschied in Bezug auf das gewählte Substrat wird bereits aus den GISAXS- (Abbildung 4.5) und TEM-Größenverteilungen (Abbildung 4.7) deutlich. Da man von einer gleichen Entwicklung des Partikelvolumens auf beiden Substraten ausgehen kann, deutet dies auf eine stark unterschiedliche Teilchenmorphologie hin. In den TEM-Bildern der Abbildungen 4.9c und 4.10 ist um die Cluster auf Kohlenstoff eine scheibenförmige Struktur zu erkennen, die eine geringere Höhe als der eigentliche Partikel aufweist. Um diese Beobachtung wiederzugeben, wird im Folgenden

eine anisotrope Form des Kirkendall-Effekts eingeführt, bei der das Substrat die Diffusion beeinflusst. In diesem Modell diffundieren die Co-Atome nicht gleichmäßig nach außen, sondern sammeln sich auf dem Substrat um den Partikel herum. Dies führt zur Ausbildung einer Art Scheibe um den Cluster, welche sich mit einer flachen Zylinderform beschreiben lässt. Der erwartete äußere Partikeldurchmesser d_f wird nun durch diese Scheibe festgelegt und als blaue Kurve in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Höhe dieser Zylinderform ist mit 3,5 nm so gewählt, dass der Datenpunkt aus den TEM-Histogrammen für die Probe L3 (Abbildung 4.7c) auf der Kurve liegt. Eine weitere Überprüfung des anisotropen Kirkendall-Effekts würde mehr Datenpunkte hin zu größeren Clustern erfordern, welche sich mit den verwendeten Clusterquellen allerdings nicht ohne weiteres herstellen lassen. Nichtsdestotrotz zeigt diese Analyse, dass sich die Morphologieänderung von Nanopartikeln durch den Kirkendall-Effekt qualitativ in Abhängigkeit vom Substrat unterscheidet.

Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung könnten die folgenden mikroskopischen Mechanismen liefern. Nehmen wir an, dass die Diffusion von Cobalt endgültig endet, wenn es oxidiert und in das Cobaltoxid-Kristallgitter eingebunden ist. Erreicht nun ein diffundierendes Co-Atom die Grenzfläche zum Kohlenstoff, diffundiert es seitlich weiter bis es am Clusterrand ankommt und in der Gasatmosphäre oxidiert werden kann. Das Resultat in diesem Fall wäre eine Ansammlung von Cobaltoxid an der Grenzfläche Cluster-Substrat. Dies könnte die beobachtete scheibenförmige Struktur um die Cluster verursachen. Im Gegensatz hierzu könnte die Oxidation bei der Al_2O_3 -Oberfläche direkt an der Grenzfläche Cluster-Substrat stattfinden und den Diffusionsprozess an dieser Stelle beenden. Im Rahmen dieser Interpretation bietet Al_2O_3 eine gleichförmigere chemische Umgebung (Vorhandensein von Sauerstoff) als das Kohlenstoff-Substrat. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die viel größere Diffusivität von Cobalt und Cobaltoxiden auf Kohlenstoff im Vergleich zu Al_2O_3 [119, 120]. Somit sollte auf Kohlenstoff eine viel stärkere Ausbreitung der Co-Atome um den Partikel herum möglich sein.

Im Folgenden werden nun die größenabhängigen Änderungen der Partikelzusammensetzung und -morphologie von deponierten Co-Clustern auf Al_2O_3 während der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan zusammengefasst. Eine schematische Übersicht der beobachteten Prozesse ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Kleine Partikel mit einem Durchmesser von etwa 2 nm zerfallen auf den Al_2O_3 beschichteten TEM-Netzchen bereits an Luft teilweise in kleinere Teilchen oder einzelne Atome. Während des TPRx-Experiments sind keine morphologischen und nur kleine Änderungen in ihrer Zusammensetzung zu erkennen. Dies weist auf einen stabilen CoO-dominierten Oxidationszustand dieser Clustergröße hin. Für chemisch hergestellte Cobalt-Cluster im Subnanometerbereich wird von einer ähnlich stabilen CoO-Phase während der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan [101, 95, 96] und Cyclohexan [121] berichtet.

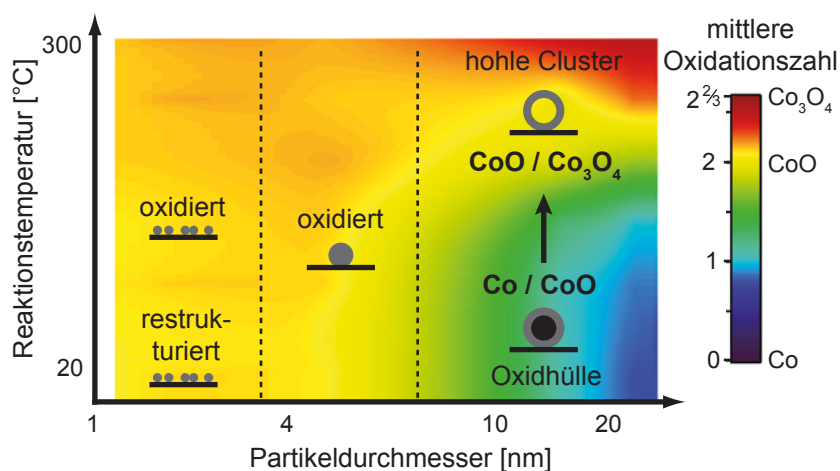


Abbildung 4.16: Schematische Zusammenfassung der Änderung von Morphologie und Zusammensetzung deponierter Cobalt-Cluster auf Al_2O_3 als Funktion von Partikelgröße und Temperatur. Anhand der GIXANES-Messungen (Abbildung 4.1, 4.12 und 4.14) ist die interpolierte mittlere Oxidationszahl farbcodiert dargestellt. Die großen Partikel treten vor der Reaktion als metallische Co-Kerne mit Oxidhülle auf. Mit steigender Temperatur unter reaktiven Bedingungen werden die aus Co/CoO bestehenden Cluster in ein CoO/Co₃O₄-Gemisch umgewandelt und formen sich aufgrund des „nanoscale“-Kirkendall-Effekts zu Hohlkugeln um. Mittlere und kleine Co-Cluster (<7 nm) sind bereits vor der Reaktion durchoxidiert und zeigen keinen Kirkendall-Effekt. Dominierend ist hier für alle Temperaturen die CoO-Phase, welche nicht weiter oxidiert wird. Veröffentlicht in [100, SB-1]

Cluster mit einem Durchmesser von 4 nm bis 7 nm behalten ihre kompakte Form und sind nach dem Kontakt mit Luft vollständig durchoxidiert (kein metallisches Cobalt vorhanden). Während des TPRx-Experiments unter reaktiven Bedingungen zeigen sie nur geringfügige Änderungen ihrer Zusammensetzung und Morphologie. Im Vergleich zu den kleinsten Clustern weisen sie einen etwas kleineren CoO-Anteil auf.

Große Cluster bis zu einem Durchmesser von etwa 22 nm treten in einer Kern-Hülle-Struktur mit einem metallischen Cobalt-Kern und einer CoO-Hülle auf. Unter den Bedingungen der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan wird der metallische Kern in Cobaltoxide umgewandelt, wobei hohle Partikel durch den Kirkendall-Effekt entstehen, die aus CoO und Co₃O₄ zusammengesetzt sind. Die Beobachtung, dass die ausgeprägte Morphologieänderung gerade mit dem höchsten CoO-Anteil zwischen 200 °C und 250 °C auftritt, legt nahe, dass die Partikel bei der weiteren Oxidation zu Co₃O₄ ihre Form nicht mehr ändern. Eine ähnliche Beobachtung wird auch für chemisch präparierte Cobalt-Nanoteilchen auf Glas gemacht [68]. Generell ist zu beobachten, dass kleinere Partikel vorwiegend aus CoO bestehen, während bei größeren Clustern Co₃O₄ nach dem TPRx-Experiment überwiegt.

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit keine systematische Untersuchung des Einflusses von Cyclohexan auf die Partikeleigenschaften während des TPRx-Experiments erfolgt, wird nicht davon ausgegangen, dass hierdurch signifikante Änderungen zu erwarten sind. Dafür sprechen im wesentlichen zwei Argumente. Zum einen geht man davon aus, dass die katalytische Dehydrierungsreaktion über den Abzug von Wasserstoff durch Sauerstoff auf der Partikeloberfläche passiert [9]. Damit ist die Hauptaufgabe des Sauerstoffs die Bereitstellung von möglichen Reaktionszentren auf der Partikeloberfläche durch die Oxidation der Cluster. Da in der verwendeten Reaktionsatmosphäre viel mehr Sauerstoff als Cyclohexan vorhanden ist, werden mögliche Reduktionseffekte aufgrund des Cyclohexans durch Oxidationsprozesse an der Partikeloberfläche überdeckt. Als zweiter Punkt ist anzuführen, dass in reinem Sauerstoff dieselben morphologischen Änderungen (inklusive des Kirkendall-Effekts) für den Reaktionsweg ($\text{Co} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$) bei chemisch hergestellten Nanopartikeln beobachtet werden [115, 116]. Das Cyclohexan scheint somit keinen entscheidenden Einfluss auf die Struktur und Morphologie der Cluster zu haben.

Der Kirkendall-Effekt als solcher wird recht universell, unabhängig von der konkreten Umgebung, beobachtet. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen allerdings einen großen Unterschied in der morphologischen Entwicklung großer Cluster auf verschiedenen Substraten. Während auf Al_2O_3 ein isotroper Kirkendall-Effekt zu beobachten ist, zeigen Cluster auf UNCD bzw. Kohlenstoff die Ausbildung einer scheibenförmigen Struktur um den ursprünglichen Partikel mit hohlem Kern herum. Dieser anisotrope Kirkendall-Effekt führt in den TEM- und GISAXS-Messungen (Abbildung 4.7c und 4.6) zu einem erheblich größeren horizontalen Clusterdurchmesser. Da in der Katalyse das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis einen entscheidenden Parameter darstellt, kann dies einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionskinetik haben. Im Fall des isotropen Kirkendall-Effekts auf dem Al_2O_3 -Substrat vergrößert sich die Partikeloberfläche um etwa 20%, verglichen mit den ursprünglich kompakten Clustern ($d_i = 22 \text{ nm}$). Auf UNCD/Kohlenstoff hingegen ergibt sich eine Vergrößerung von rund 40%. Insbesondere bei quantitativen Studien zur katalytischen Effektivität von Nanopartikeln muss diese Änderung der Morphologie berücksichtigt werden, da durch die vergrößerte Oberfläche viel mehr Reaktionszentren zur Verfügung stehen.

Die Bildung von hohlen Nanopartikeln durch den „nanoscale“-Kirkendall-Effekt wird in der Literatur für Teilchen in Lösung [66, 122], nass-chemisch hergestellt und anschließend aufgebracht auf flache und poröse Substratmaterialien [68, 115, 116, 123, 124] und Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen [125], ausführlich beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit kann nun gezeigt werden, dass derselbe Mechanismus auch bei physikalisch in der Gasphase erzeugten und unter „soft-landing“-Bedingungen deponierten Nanopartikeln mit anschließenden Experimenten in einer reaktiven Gasatmosphäre greift. Auch die kritische Größe von ca. 7 nm bevor der Kirkendall-Effekt einsetzt, ist ähnlich der chemisch präparierter Partikel (6 nm) [116]. Auch die hier beobachtete starke Abhängigkeit von der Partikel-Substrat-Wechselwirkung durch den Vergleich von

zwei verschiedenen Substraten passt in das Literaturbild. Je nach Umgebung [68, 125] oder verwendeten Liganden zur chemischen Stabilisierung [126] wird ein weiterer Temperaturbereich für das Einsetzen des Kirkendall-Effekts beschrieben. Da derselbe Mechanismus bei vielen weiteren Materialien auftritt [66, 71, 70, 72], ist davon auszugehen, dass die hier gewonnenen Resultate über Cobalt hinaus auch auf andere Systeme angewendet werden können.

COBALT-CLUSTER AUF OXIDIERTEM SILIZIUM UNTER REAKTIVEN BEDINGUNGEN: r-RHEED

Das vorherige Kapitel beschäftigt sich mit deponierten Cobalt-Clustern unter den katalytischen Bedingungen der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan. Als Haupteffekt lässt sich die Oxidation der Cobalt-Cluster zu einer Mischung aus CoO und Co_3O_4 in Abhängigkeit von der Partikelgröße beobachten. Wie bereits in Abbildung 4.3 gezeigt, lassen sich die verschiedenen Cobalt-Phasen (Co, CoO und Co_3O_4) qualitativ mithilfe von RHEED-Aufnahmen unterscheiden. Ergänzend zu den bisherigen Ergebnissen werden nun Experimente in einer Sauerstoffatmosphäre und ausgehend von metallischen Co-Nanopartikeln vorgestellt. Hierfür kommt das im Rahmen dieser Arbeit erweiterte r-RHEED-System zur Strukturuntersuchung von Nanopartikeln unter reaktiven Bedingungen (siehe Kapitel 3.1) zum Einsatz. Um größenabhängige Reaktionseigenschaften ableiten zu können, werden Cobalt-Partikel mit einer Höhe von 6 nm bis 18 nm auf ein nativ oxidiertes Si(111)-Substrat deponiert. Die bei der initialen Oxidation entstehenden Co_3O_4 -Cluster lassen sich anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre zu CoO reduzieren und unter Sauerstoff erneut oxidieren. Abschließend erfolgt eine Diskussion des Einflusses des verwendeten Substratmaterials sowie der Druckabhängigkeit der beobachteten Reaktionen.

5.1 INITIALE OXIDATION DEPONIERTER COBALT-CLUSTER

Im Gegensatz zu den in Kapitel 4 untersuchten Clusterproben werden die Cobalt-Partikel für die r-RHEED-Untersuchungen mit der Magnetron-Sputter-Clusterquelle auf nativ oxidierte Si(111)-Waferstückchen (ca. $5 \times 10 \text{ mm}^2$) deponiert (siehe Kapitel 3.2.2). Anschließend erfolgt der Transport unter Vakuumbedingungen in die RHEED-Anlage, sodass die Cluster als metallische Nanopartikel zu Beginn der Untersuchungen vorliegen. Ein RHEED-Bild direkt nach der Deposition ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Das Ringmuster lässt auf ungeordnete Cluster schließen, welche eine fcc-Struktur aufweisen und nur wenige Maxima im radial gemittelten Intensitätsprofil zeigen (rechts in Abbildung 5.1). Insgesamt ist eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Reflexen einer fcc-Struktur mit der Cobalt-Gitterkonstanten von $3,5447 \text{ \AA}$ (siehe Anhang A.1.1) zu erkennen. Das beobachtete Beugungsbild kann somit metallischem Cobalt zugeordnet werden. Erschwerend bei der Identifikation der Beugungsreflexe kommt hinzu, dass sich die starken Reflexe der Co-fcc-Struktur bei 3 \AA^{-1} und 5 \AA^{-1} gerade mit dem Ringmuster, verursacht durch die Elektronenkanone, überlagern (siehe Kapitel 2.1.3).

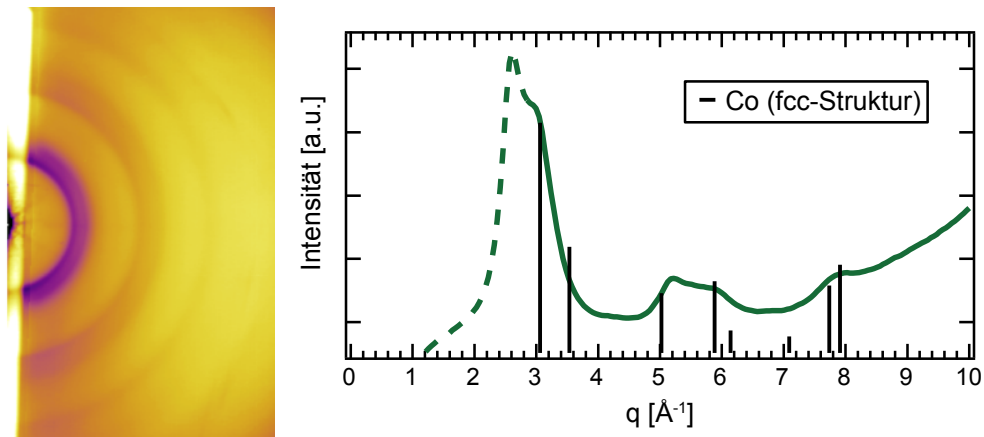


Abbildung 5.1: *In-situ*-RHEED an deponierten Cobalt-Clustern. Im RHEED-Bild (links) sind Ringstrukturen erkennbar, welche von ungeordneten Co-Nanopartikeln auf einer nativ oxidierten Si(111)-Oberfläche stammen. Diese Strukturen lassen sich auch im radial gemittelten Intensitätsprofil (rechts) erkennen und einer fcc-Struktur mit der Gitterkonstanten von metallischem Cobalt zuordnen. Die erwarteten Reflexe sind als schwarze Linien eingezeichnet (siehe Anhang A.1.1). Der gestrichelte Peak im Intensitätsprofil bei $2,5 \text{ \AA}^{-1}$ ist ein Artefakt der Elektronenkanone. Zur besseren Sichtbarkeit der Strukturen im RHEED-Bild wird ein ebener Hintergrund abgezogen und hohe Intensität dunkel dargestellt.

Den Ausgangszustand für die folgenden Experimente unter reaktiven Bedingungen bilden also metallische Co-Cluster, deren Oxidation im r-RHEED verfolgt werden soll. Hierzu wird die Proben­temperatur in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$) langsam erhöht (siehe Kapitel 3.3) und jede Sekunde ein RHEED-Bild aufgenommen. Die aus diesen Aufnahmen extrahierten Intensitätsprofile sind in Abbildung 5.2a aneinander gereiht und zeigen den Verlauf des r-RHEED-Experiments. Eine detaillierte Beschreibung der Datenaufbereitung ist in Anhang A.4.2 zu finden. Zu jedem Zeitpunkt lässt sich so der Fortschritt der Oxidation beobachten. Nachdem der Sauerstoff in die Kammer eingelassen und die Intensität des Elektronenstrahls nachjustiert wurde, beginnt die Messung. Dieser Zeitpunkt dient als Nullpunkt der Zeitachse in Abbildung 5.2a. Die Anpassung der Intensität des Elektronenstrahls ist notwendig, da durch die Gasatmosphäre ein Teil der Elektronen gestreut wird und nicht mehr zum RHEED-Bild auf dem Phosphorschirm beitragen kann. Gegenüber der Zeitachse in Abbildung 5.2a ist die Proben­temperatur aufgetragen, welche im Versuchsverlauf langsam erhöht wird (siehe Kapitel 3.3). Während die RHEED-Intensitätsprofile zu Beginn der Messung nahezu gleich bleiben, ist nach etwa 40 Minuten eine deutliche Veränderung zu erkennen. So tritt bei $4,2 \text{ \AA}^{-1}$ ein stärker werdender Reflex auf, der sich bei etwa 45 Minuten und einer Proben­temperatur von 100°C in einen Doppelpeak aufspaltet.

Zur Zuordnung der beteiligten Co-Strukturen werden neben der zeitlichen Entwicklung der RHEED-Spektren einzelne Intensitätsprofile in Abbildung 5.2b, c und d gezeigt. So lässt sich nach 71 Minuten (d) die auftretende Kristallstruktur mit dem cha-

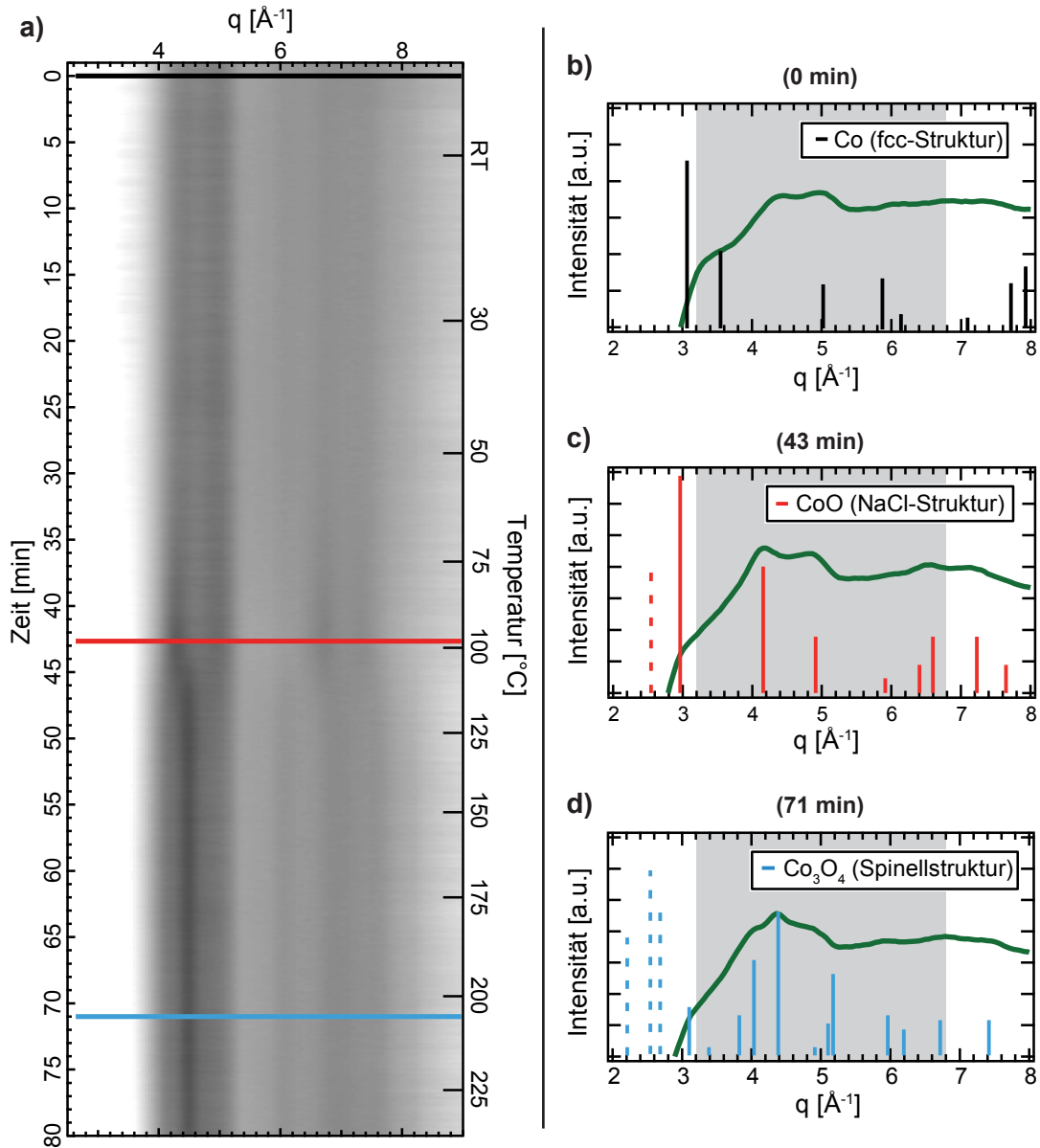


Abbildung 5.2: Initiale Oxidation von 10 nm hohen Co-Clustern im r-RHEED bei $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar. In der zeitlichen Entwicklung der r-RHEED-Spektren bei steigender Temperatur (a) ist die Oxidation von metallischem Co über CoO zu Co_3O_4 zu erkennen. Hierbei tritt zunächst ein immer stärker werdendes Maximum bei etwa $4,2 \text{ \AA}^{-1}$ auf, welches sich nach etwa 45 Minuten in ein Doppelmaximum aufspaltet. In (b), (c) und (d) sind die charakteristischen Spektren metallischem Co (schwarz), CoO (rot) und Co_3O_4 (blau) zugeordnet. Diese dienen innerhalb des grau unterlegten Bereichs von $3,2 \text{ \AA}^{-1}$ bis $6,8 \text{ \AA}^{-1}$ als Referenzen für die spätere quantitative Auswertung. Erwartete Reflexe, die aufgrund von Artefakten der Elektronenkanone und des verwendeten Hintergrundabzugs (siehe Anhang A.4.2) nicht sichtbar sind, werden gestrichelt dargestellt.

rakteristischen Doppelpeak bei $4,0 \text{ \AA}^{-1}$ und $4,4 \text{ \AA}^{-1}$ der Co_3O_4 -Struktur zuordnen. Nach 43 Minuten (c) liegt die CoO-Struktur vor, und zu Beginn des Experiments (b) kann das Intensitätsprofil vorwiegend mit metallischem Cobalt beschrieben werden (vgl. Anhang A.1). Insbesondere in dem Profil bei 0 Minuten fällt auf, dass neben den durch Co verursachten Reflexen ein unerwartetes Maximum bei $4,3 \text{ \AA}^{-1}$ auftritt. Dies ist bereits ein Anzeichen für die beginnende Oxidation der Partikel zu CoO, welche oberflächlich sofort während des Einlassens von Sauerstoff bei Raumtemperatur einsetzt (siehe Kapitel 2.4). Der Effekt ist aufgrund des relativ niedrigen Sauerstoffdruckes (verglichen mit den an Luft transportierten Partikeln in Kapitel 4) sehr gering, sodass er für die folgenden Betrachtungen vernachlässigt wird und weiterhin von metallischen Co-Clustern zu Beginn des Experiments ausgegangen werden kann.

Um nun die Oxidation im Detail zu verfolgen, soll eine quantitative Analyse der beteiligten Cobalt-Strukturen durchgeführt werden. Hierzu dienen die in Abbildung 5.2b, c und d gezeigten Spektren als Referenzen, um jedes Intensitätsprofil in Abbildung 5.2a als Linearkombination der Co-, CoO- und Co_3O_4 -Struktur zu beschreiben.

$$I(t) = a \cdot S_{\text{Co}} + b \cdot S_{\text{CoO}} + c \cdot S_{\text{Co}_3\text{O}_4} \quad (5.1)$$

Die Koeffizienten a , b und c geben den Anteil der jeweiligen Co-Struktur an der mittleren Clusterzusammensetzung an und werden im grau unterlegten Bereich von $3,2 \text{ \AA}^{-1}$ bis $6,8 \text{ \AA}^{-1}$ an jedes einzelne Intensitätsprofil $I(t)$ angepasst. Als Beispiel ist in Abbildung 5.3 das r-RHEED-Intensitätsprofil nach 45 Minuten bei einer Temperatur von etwa 110°C zu sehen. Die Fit-Funktion beschreibt die experimentelle Kurve sehr gut, und die Cluster bestehen zu diesem Zeitpunkt jeweils zur Hälfte aus CoO und Co_3O_4 . Der Co-Anteil a fällt in diesem Beispiel negativ aus und zeigt qualitativ die Größenordnung des Fehlerbereichs dieser Methode auf. Führt man diese Auswertung für alle Zeiten durch, lässt sich die Clusterzusammensetzung während der Oxidation von metallischem Cobalt (schwarz) über CoO (rot) weiter zu Co_3O_4 (blau) in Abbildung 5.4

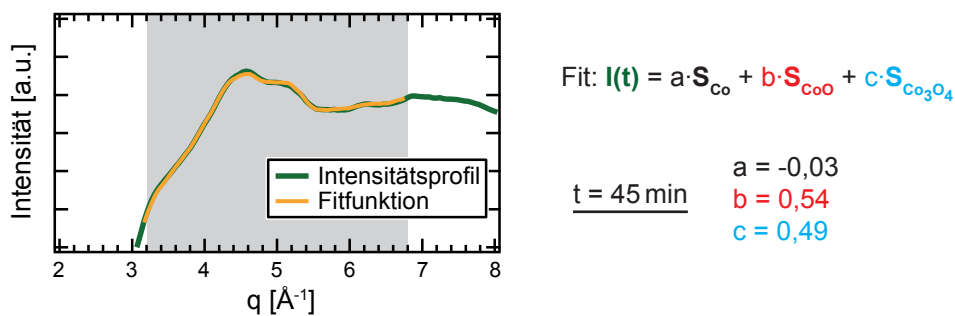


Abbildung 5.3: Bestimmung der Clusterzusammensetzung nach 45 Minuten und bei einer Temperatur von etwa 110°C . Die Anpassung des Intensitätsprofils $I(t)$ (grün) mit den Referenzen ergibt die gelbe Kurve. Zu diesem Zeitpunkt bestehen die Cluster etwa zur Hälfte aus CoO und Co_3O_4 . Der negative Co-Anteil a zeigt qualitativ die Größenordnung des Fehlerbereichs der r-RHEED-Messungen auf.

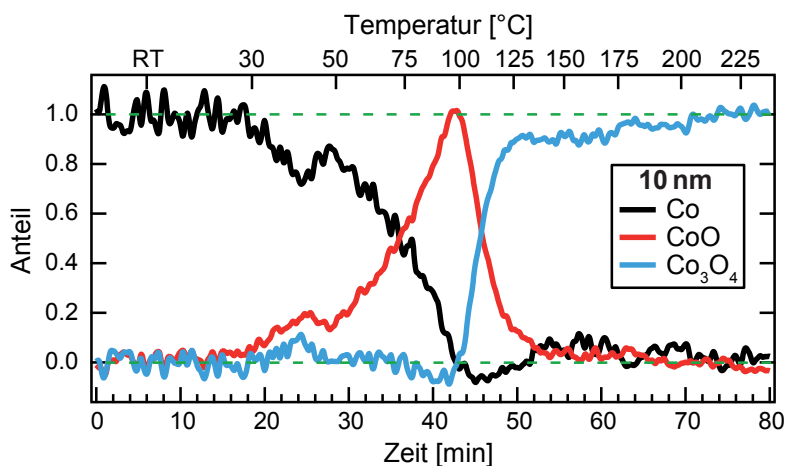


Abbildung 5.4: Entwicklung der Clusterzusammensetzung von 10 nm Partikeln aus r-RHEED-Messungen. Bei steigender Temperatur in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar) werden die anfangs metallischen Co-Cluster (schwarz) über CoO (rot) zu Co_3O_4 (blau) oxidiert. Bei etwa 100°C bestehen die Cluster zwischenzeitlich komplett aus CoO.

verfolgen. Bei etwa 100°C bestehen die Partikel vollständig aus CoO bevor sie weiter zu Co_3O_4 oxidieren. Der Sprung im Kurvenverlauf bei etwa 25 Minuten scheint durch eine zwischenzeitliche Änderung der Strahlintensität der Elektronenkanone zu entstehen (Details zur Auswirkungen auf den Fit siehe Abschnitt 5.2 und 5.5).

Da die Partikel nach der ersten Oxidation auch an Luft stabil¹ sind, lässt sich die Clusterhöhe mit dem AFM bestimmen. Für die bis hier vorgestellten Ergebnisse zeigt Abbildung 5.5b das AFM-Bild der untersuchten Probe. Die daraus ermittelte Größenverteilung ergibt eine mittlere Partikelhöhe von etwa 10 nm. Neben diesen Clustern werden zur Untersuchung der Größenabhängigkeit der Oxidationsreaktion noch zwei weitere Clustergrößen, nämlich 6 nm und 18 nm, verwendet. Die AFM-Aufnahmen dieser Proben mit der ermittelten Größenverteilung sind jeweils in Abbildung 5.5a bzw. c zu sehen. Für alle drei Clustergrößen treten die Partikel wohl separiert und mit Belegungen von bis zu 70 Partikeln/ μm^2 auf. Je nach Position auf den Proben werden maximale Dichten von etwa 400 Partikeln/ μm^2 erzielt. Dies stellt weiterhin separierte Cluster bei einem gleichzeitig intensiven Streusignal im r-RHEED sicher.

Die Partikelzusammensetzung während der initialen Oxidationsreaktion der 18 nm und 6 nm großen Cluster wird in Abbildung 5.6 gezeigt. Wieder ist hier die Oxidation der anfangs metallischen Co-Nanopartikel über CoO zu Co_3O_4 sichtbar. Im Vergleich zur mittleren Partikelgröße von 10 nm zeigen die 18 nm Cluster einen ähnlichen Kurvenverlauf. Der maximale CoO-Anteil wird in Abbildung 5.6a bei einer leicht höheren Proben temperatur von ca. 125°C erreicht. Bei der in Abbildung 5.6b dargestellten Clusterzusammensetzung für die 6 nm Partikel fällt insbesondere der frühe Abfall des

¹ RHEED-Aufnahmen nach dem erneuten Einschleusen in die Vakuumanlage zeigen keine strukturellen Änderungen, sodass die einmal oxidierten Cluster auch über längere Zeit an Luft verbleiben können.

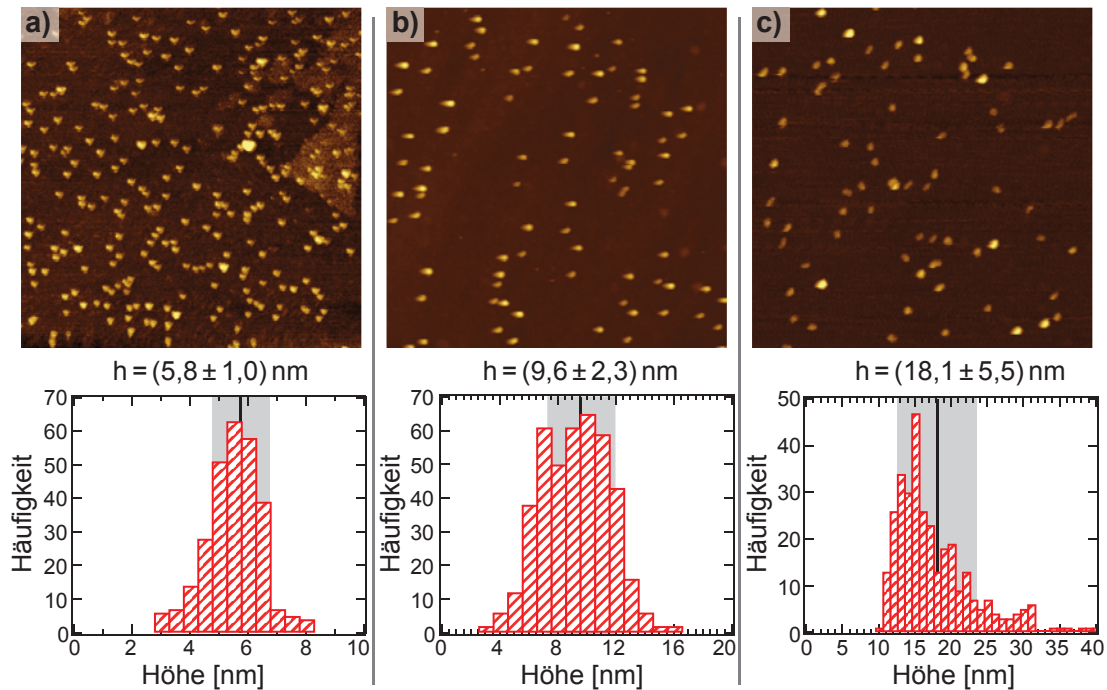


Abbildung 5.5: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahmen (oben) und Höhenverteilungen (unten) der im r-RHEED untersuchten Nanopartikel auf dem nativ oxidierten Si(111)-Substrat nach der ersten Oxidation. Die mittlere Höhe der Cluster beträgt etwa 6 nm (a), 10 nm (b) und 18 nm (c). Die Standardabweichung des Mittelwertes ist grau hinterlegt dargestellt und als Fehler der Clusterhöhe angegeben. Veröffentlicht in [17, SB-2]

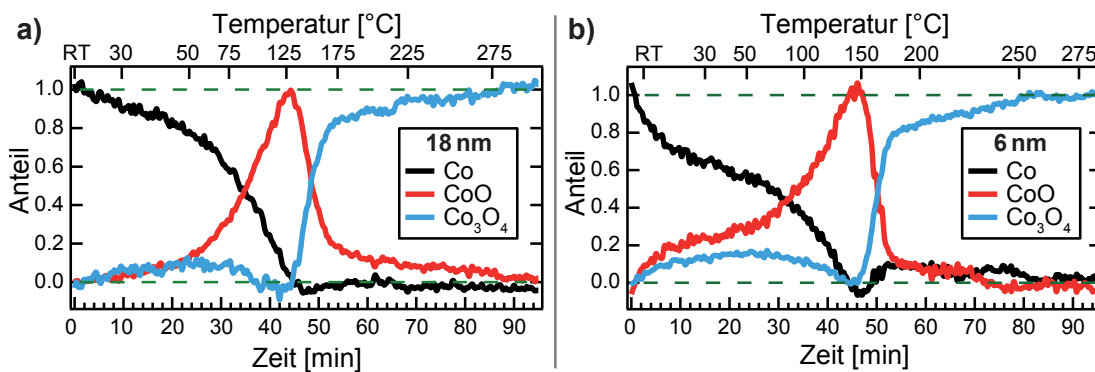


Abbildung 5.6: Entwicklung der Clusterzusammensetzung aus r-RHEED bei steigender Temperatur in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$) für 18 nm (a) und 6 nm (b) Cluster. Die anfangs aus metallischem Co (schwarz) bestehenden Nanopartikel werden über CoO (rot) zu Co_3O_4 (blau) oxidiert. Bei etwa 125°C (a) bzw. 150°C (b) bestehen die Nanopartikel zwischenzeitlich vollständig aus CoO.

metallischen Co-Signals auf. Dieser stabilisiert sich leicht, bevor er bei höheren Temperaturen weiter abfällt und die Cluster bei etwa 150°C komplett aus CoO bestehen.

Die beobachteten Temperaturen, bei denen die Cluster zwischenzeitlich vollständig aus CoO bestehen, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Es ist anzumerken, dass es sich bei diesem Wert um keine kritische Temperatur handelt. Mit einer längeren Reaktionszeit ließen sich komplett aus CoO bestehende Cluster auch bei einer niedrigeren Temperatur erzielen. Da in allen Experimenten derselbe Gasdruck und dieselbe Heizrampe zum Einsatz kommen, sollen die angegebenen Temperaturen als relativer Vergleich für die verschiedenen Clustergrößen dienen.

Überraschender Weise ergibt sich mit 150°C die höchste Übergangstemperatur für die kleinen 6 nm Partikel. Als mögliche Ursache kommt die initiale Oxidation der Cluster direkt nach dem Sauerstoffeinlass in Frage (siehe Kapitel 2.4). Eine ausführliche Diskussion der beobachteten Temperaturen und zugrunde liegenden Mechanismen erfolgt zum Ende dieses Kapitels in Abschnitt 5.5.

Clusterhöhe	6 nm	10 nm	18 nm
CoO Temperatur	150°C	100°C	125°C

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Temperaturen während der initialen Oxidation, bei denen die Cluster verschiedener Größe auf dem nativ oxidierten Si(111)-Substrat zwischenzeitlich komplett aus CoO bestehen.

5.2 REDUKTION UND OXIDATION VON COBALTOXID-CLUSTERN

Als Resultat der im vorherigen Abschnitt vorgestellten initialen Oxidation liegen Nanopartikel bestehend aus Co_3O_4 in verschiedenen Größen vor. In diesem Abschnitt soll nun das Verhalten der Co_3O_4 -Cluster unter einer reduzierend wirkenden Wasserstoffatmosphäre bei gleichzeitigem Heizen untersucht werden. Anschließend erfolgt eine erneute Oxidation zurück zu Co_3O_4 .

In Abbildung 5.7a ist eine RHEED-Aufnahme (unter UHV-Bedingungen) nach der initialen Oxidation, also zum Ende des in Abschnitt 5.1 beschriebenen Experiments, zu sehen. Das unterhalb des RHEED-Bildes dargestellte Intensitätsprofil lässt sich eindeutig der Co_3O_4 -Spinellstruktur zuordnen. Nach dem Heizen der Probe in einer Wasserstoffatmosphäre ($p_{\text{H}_2} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mbar) ergibt sich das in Abbildung 5.7b gezeigte RHEED-Bild. Das dazugehörige Intensitätsprofil unterscheidet sich deutlich von der Co_3O_4 -Struktur und lässt sich mit der NaCl-Struktur des CoO erklären. Am deutlichsten wird dieser Unterschied, wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, durch die Doppelpeakstruktur des Co_3O_4 um $4,2 \text{ \AA}^{-1}$, welche in einen Einfachpeak des CoO umgewandelt wird. Ein erneutes Oxidieren dieser Partikel unter einer Sauerstoffatmo-

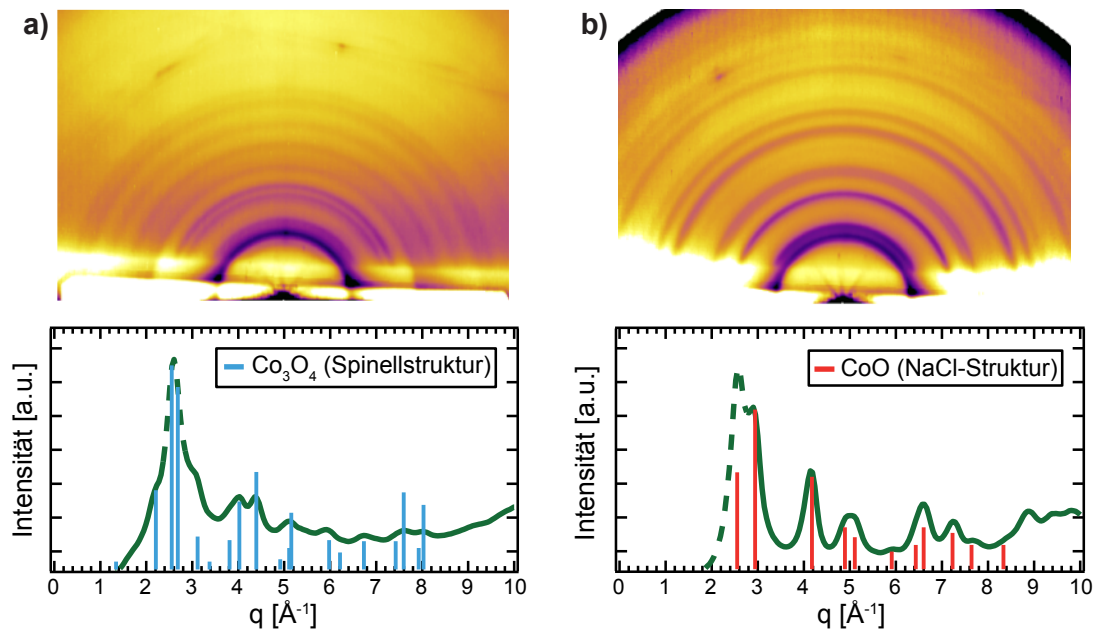


Abbildung 5.7: RHEED-Aufnahme nach der initialen Oxidation (a) und darauffolgender Reduktion (b). Zur besseren Sichtbarkeit der Ringstrukturen wurde ein ebener Hintergrund abgezogen und hohe Intensität dunkel dargestellt. Unterhalb der Bilder sind die zugehörigen radial gemittelten Intensitätsprofile zu sehen. Hiermit können die Partikel eindeutig als Co_3O_4 - (a) bzw. CoO -Cluster (b) identifiziert werden. Veröffentlicht in [17, SB-2]

sphäre führt zurück zu dem in Abbildung 5.7a dargestellten RHEED-Bild, sodass hier eine reversible Umwandlung zwischen Co_3O_4 - und CoO -Clustern stattfindet.

Der quantitative Verlauf der Clusterzusammensetzung in diesen Reaktionen lässt sich ebenso wie bei der initialen Oxidation näher im r-RHEED betrachten. Mithilfe der nun zwei Referenzen (Co_3O_4 und CoO) kann die zeitliche Entwicklung der Intensitätsprofile verfolgt werden. So ist in Abbildung 5.8a die Reduktion der 10 nm Co_3O_4 -Cluster zu CoO und in (b) die anschließende Oxidation zurück zu Co_3O_4 dargestellt. Im Vergleich mit der initialen Oxidation (bei etwa 100°C) fällt auf, dass deutlich höhere Temperaturen für die Komplettierung beider Reaktionen benötigt werden. Außerdem scheint die Reduktion schon bei relativ niedrigen Temperaturen um etwa 50°C einzusetzen, benötigt dann aber doch eine höhere Temperatur bzw. längere Zeit, um komplett in die CoO -Struktur umzuschlagen. Im Gegensatz hierzu läuft die Oxidation oberhalb von etwa 150°C sehr schnell ab. Die anfänglich zu beobachtende Umwandlung in Abbildung 5.8b bis etwa 100°C scheint hier ein Messartefakt zu sein, während die eigentliche Umwandlung erst ab etwa 150°C einsetzt. Ein solches Artefakt kann eine langsame Änderung der Strahlintensität sein. Diese Intensitätsänderung hat beispielsweise ein insgesamt schwächeres Beugungsbild zur Folge, in dem auch die Ringstrukturen abgeschwächt auftreten. Da als Referenzen jeweils die Intensitätsprofile ohne Hintergrundabzug zu Beginn und zum Ende der Messung zum Einsatz

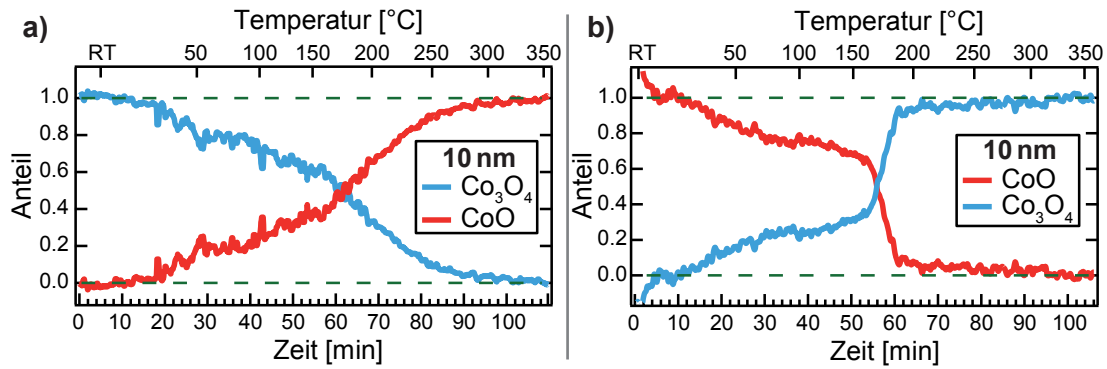


Abbildung 5.8: Reduktion der Co₃O₄-Cluster auf nativ oxidiertem Si(111) zu CoO (rot) in (a) und darauffolgende Oxidation zurück zu Co₃O₄ (blau) in (b). Der Verlauf der Clusterzusammensetzung aus den r-RHEED-Messungen wird bei steigender Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre $p_{\text{H}_2} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mbar (a) bzw. Sauerstoffatmosphäre $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar (b) ermittelt.

kommen, wird eine Abweichung vom Ausgangszustand (insgesamt niedrigere Intensität) von der Fitprozedur als ein Übergang in Richtung Endzustand interpretiert. Der eigentliche Reaktionsübergang erscheint hier aber als deutlich schnelleres Umschwenken in die Co₃O₄-Struktur und ist so von den langsamen Intensitätsänderungen gut zu unterscheiden.

Die gleichen Messungen werden für die beiden übrigen Clustergrößen durchgeführt und ergeben ähnliche Kurven. Als Übergangstemperatur wird die Temperatur gewählt, bei der die Cluster jeweils zu 50% aus CoO und Co₃O₄ bestehen. Da für alle Proben dieselben Gasdrücke und Temperaturrampen zum Einsatz kommen, ermöglicht diese Temperatur einen einfachen Vergleich für die unterschiedlichen Clustergrößen. Wie bei der initialen Oxidation wäre diese Clusterzusammensetzung auch mit einer höheren Reaktionszeit und niedrigeren Temperatur erreichbar (siehe Kapitel 6). Die angegebenen Werte stellen daher keine kritische Temperatur dar, sondern dienen lediglich dem relativen Vergleich der Clustergrößen.

Eine Zusammenfassung der beobachteten Übergangstemperaturen erfolgt in Tabelle 5.2. Während die Werte für die 6 nm und 10 nm Cluster recht ähnlich ausfallen, weisen die 18 nm Partikel mit 250°C eine deutlich höhere Übergangstemperatur auf. Ebenso ist zu erkennen, dass für die Reduktion tendenziell etwas höhere Temperaturen zu verzeichnen sind als für die Oxidation. Außerdem fällt auf, dass diese Übergangstemperaturen signifikant größer ausfallen als die ermittelten Übergangstemperaturen für die initiale Oxidation (vgl. Tabelle 5.1). Eine Diskussion der möglichen Ursachen erfolgt in Kapitel 5.5.

Die erhaltenen Werte liefern einen Überblick über den erforderlichen Temperaturbereich, um die einzelnen Reaktionen in Kapitel 6 im Detail zu betrachten. Außerdem lassen sich die Reduktions- und Oxidationsreaktion mehrfach wiederholen. So konnten im Zuge der Arbeit fünf Reduktions-/Oxidationszyklen mit derselben Probe

Clusterhöhe	6 nm	10 nm	18 nm
Reduktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$	200°C	180°C	250°C
Oxidation $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$	180°C	170°C	250°C

Tabelle 5.2: Größenabhängige Übergangstemperatur (Cluster bestehen jeweils zur Hälfte aus CoO und Co_3O_4) für die Reduktion von Co_3O_4 -Clustern zu CoO und Oxidation zurück zu Co_3O_4 . Als Substrat dient bei allen Proben eine nativ oxidierte Si(111)-Oberfläche.

durchgeführt werden, ohne dass sich die RHEED-Bilder der jeweils vollständig reagierten Proben und die beobachteten Umwandlungstemperaturen signifikant voneinander unterscheiden. Auf weitere Zyklen wurde aufgrund der zeitintensiven Messprozedur verzichtet. Bisher ist aber davon auszugehen, dass auch weitere Reduktionen und Oxidationen möglich sind. Somit kann von einer reversible Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \xrightleftharpoons[\text{O}_2]{\text{H}_2} \text{CoO}$ ausgegangen werden.

5.3 COBALT-CLUSTER AUF ALUMINIUMOXID: SUBSTRATEFFEKT

Eine weitere Frage, die sich bei deponierten Nanopartikeln stellt, betrifft den Einfluss des Substrates. Um diesen Effekt näher zu betrachten, werden 10 nm Cluster auf einem 3 ML dicken Al_2O_3 -Film auf Silizium untersucht. Dieses Substrat findet bereits bei den Experimenten in Kapitel 4 Anwendung und bietet ein gutes Vergleichssystem zu den am Synchrotron untersuchten Proben. In den r-RHEED-Experimenten arbeitet man allerdings mit einer O_2 - bzw. H_2 -Atmosphäre und die initiale Oxidation startet mit metallischen Co-Partikeln, die anschließend auch reduziert werden. Die Bestimmung der Clusterstruktur wird von dem amorphen Al_2O_3 -Film nur unwesentlich beeinflusst (hellerer unstrukturierter Hintergrund). Die Vorstellung der erzielten Ergebnisse soll in diesem Abschnitt erfolgen.

In Abbildung 5.9 ist die Clusterzusammensetzung aus den r-RHEED-Messungen zur initialen Oxidation der Cobalt-Cluster auf Al_2O_3 dargestellt. Analog zu den Partikeln auf dem nativ oxidierten Si(111) in Kapitel 5.1 findet auch hier die Oxidation von metallischem Co über CoO zu Co_3O_4 statt. Die Temperatur, bei der die Partikel zwischenzeitlich komplett aus CoO bestehen, liegt hier bei etwa 50°C und damit deutlich niedriger als bei Clustern derselben Größe auf dem nativ oxidierten Si(111)-Substrat (100°C; vgl. Tabelle 5.1).

Auch auf dem Al_2O_3 -Film können die erhaltenen Co_3O_4 -Cluster in einer Wasserstoffatmosphäre zu CoO reduziert und anschließend wieder zu Co_3O_4 oxidiert werden (vgl. Abschnitt 5.2). Die Umwandlungstemperatur, bei der die Cluster jeweils zur

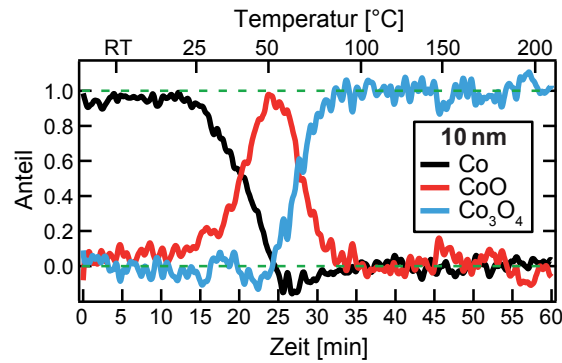


Abbildung 5.9: Oxidation von Co-Clustern auf Al_2O_3 . Der Verlauf der Clusterzusammensetzung aus r-RHEED ist bei steigender Temperatur in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 9,4 \cdot 10^{-4}$ mbar) dargestellt. Die anfangs aus metallischem Co (schwarz) bestehenden Cluster werden über CoO (rot) zu Co_3O_4 (blau) oxidiert. Bei etwa 50°C bestehen die Cluster vollständig aus CoO.

Hälfte aus CoO und Co_3O_4 bestehen, beträgt für die Reduktion 220°C und für die Oxidation 200°C . Damit sind die ermittelten Temperaturen etwa 40°C höher als die derselben Clustergröße auf dem Silizium-Substrat (vgl. Tabelle 5.2). Eine kurze Diskussion möglicher Mechanismen, die zu den unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen führen, erfolgt in Kapitel 5.5. Auch auf dem Al_2O_3 -Film können die Reduktions- und Oxidationsreaktion ohne signifikante Änderungen in den RHEED-Bildern der jeweils vollständig reagierten Proben mehrfach wiederholt werden, sodass auch für dieses Substrat eine reversible Reaktion zwischen den beiden Cobaltoxiden zu vermuten ist.

5.4 DRUCKABHÄNGIGKEIT DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

In den bisher vorgestellten Ergebnissen, wird die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Reaktionen $\text{Co} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ bzw. $\text{Co}_3\text{O}_4 \xrightleftharpoons[\text{O}_2]{\text{H}_2} \text{CoO}$ bei einem festen Sauerstoff- bzw. Wasserstoffdruck betrachtet. Dieser Abschnitt legt nun den Fokus auf die Druckabhängigkeit der Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion zwischen Co_3O_4 und CoO. Um den thermisch aktivierten Diffusionsprozess zur Clusterumwandlung zu gewährleisten, wird für diese Experimente eine konstant hohe Proben temperatur (Reduktion: 340°C ; Oxidation: 300°C) gewählt. Der Reaktionsprozess hängt somit nur noch von der Verfügbarkeit der Reaktionsgase H_2 bzw. O_2 ab. Die Geschwindigkeit der jeweiligen Reaktionen lässt sich nun mithilfe von r-RHEED-Messungen bestimmen. Da bei diesen Experimenten nur mit Drücken bis etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mbar gearbeitet wird, kann die RHEED-Kanone aufgrund der differentiellen Pumpstufe ohne das eingefahrene SiN-Fenster betrieben werden (siehe Kapitel 3.1). Dies hat den Vorteil, dass keine Streuung am SiN-Fenster stattfindet, die sonst einen hellen Hintergrund auf dem Phosphorschirm verursacht.

Für die Reduktion der 18 nm großen Cluster lässt sich die Partikelzusammensetzung in Abbildung 5.10, analog zu den vorherigen Experimenten mit eingefahrenem SiN-Fenster, verfolgen. Die anfänglich aus Co_3O_4 bestehenden Nanoteilchen wandeln sich im Laufe der Reaktion vollständig in CoO um. An den beiden Kurvenverläufen ist die Änderung des Anstiegs bei einer Erhöhung des Wasserstoffdrucks gut zu beobachten. Bei konstantem Druck verlaufen die Kurven linear, sodass sich die Reaktionsgeschwindigkeit als Steigung einer angepassten Geraden ermitteln lässt. Exemplarisch wird die Anstiegsänderung durch die gestrichelte schwarze Gerade bei $1,2 \cdot 10^{-5}$ mbar verdeutlicht, die über den eigentlichen Druckbereich hinaus eingezeichnet ist. Für jeden H_2 -Druck werden die Anstiege der CoO - und Co_3O_4 -Kurve bestimmt und die Beträge zur mittleren Reaktionsgeschwindigkeit \bar{v} gemittelt. Eine detaillierte Auswertung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom H_2 -Druck erfolgt zusammen mit der Oxidation in Abbildung 5.12.

Im Falle der Oxidation von CoO zurück zu Co_3O_4 in einer Sauerstoffatmosphäre zeigt sich der in Abbildung 5.11 dargestellte Reaktionsverlauf. Die Proben temperatur liegt hier bei etwa 300°C und p_{O_2} wird schrittweise gesteigert. Auch hier ändert sich der Anstieg der CoO - bzw. Co_3O_4 -Kurve mit dem steigenden Sauerstoffdruck und kann mithilfe von Geraden genähert werden. Insbesondere bei den ersten beiden Druckerhöhungen fällt die stufenartige Veränderung der CoO - bzw. Co_3O_4 -Kurve auf. Der Grund hierfür liegt in der höheren Elektronenstreuung an den Gasmolekülen

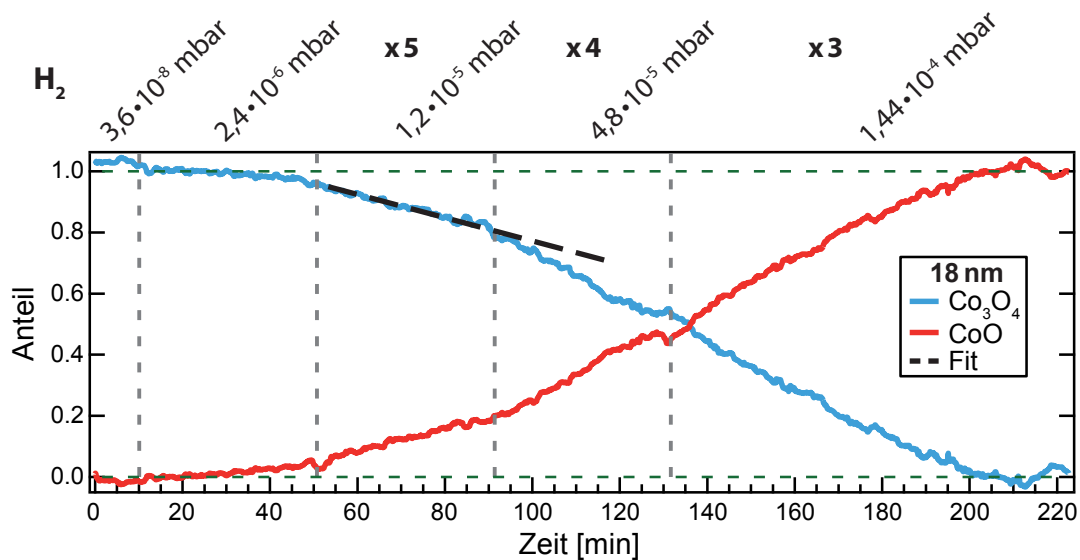


Abbildung 5.10: Änderung der Clusterzusammensetzung 18 nm großer Partikel in Abhängigkeit von der Zeit bei schrittweise erhöhtem H_2 -Druck und einer Proben temperatur von 340°C . Die Reaktionsgeschwindigkeit (Steigung der Co_3O_4 - (blau) bzw. CoO -Kurve (rot); exemplarisch ist der Fit bei $1,2 \cdot 10^{-5}$ mbar als gestrichelte Gerade über den eigentlichen Druckbereich hinaus eingezeichnet) wächst mit steigendem H_2 -Druck. Die ermittelten Kurvenanstiege sind in Abbildung 5.12 für die verschiedenen Drücke doppellogarithmisch dargestellt.

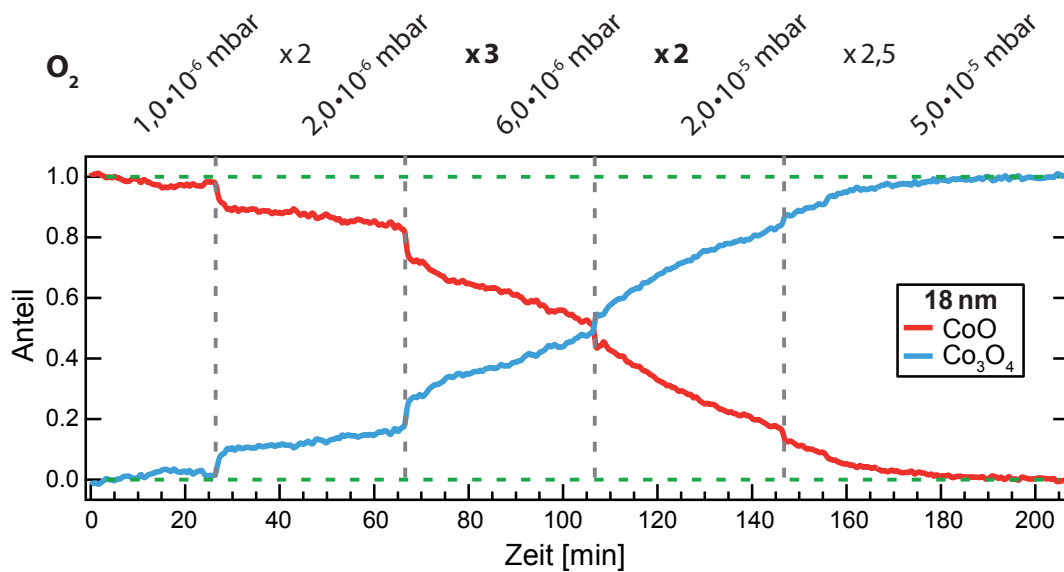


Abbildung 5.11: Änderung der Clusterzusammensetzung 18 nm großer Partikel in Abhängigkeit von der Zeit bei schrittweise erhöhtem O_2 -Druck und einer festen Proben temperatur von 300°C . Die Reaktionsgeschwindigkeit (Steigung der CoO- (rot) bzw. Co_3O_4 -Kurve (blau)) wächst mit steigendem H_2 -Druck. Die ermittelten Kurvenanstiege sind in Abbildung 5.12 für die verschiedenen Drücke doppellogarithmisch dargestellt.

bei steigendem Sauerstoffdruck, welche die Intensität der Beugungsringe verringert bzw. einen diffusen Hintergrund verursacht. Da als Referenz für den Endzustand das schwächere Co_3O_4 -Intensitätsprofil bei einem höheren O_2 -Druck dient, interpretiert die Fitprozedur ein plötzlich schwächeres RHEED-Bild als eine Umwandlung in Richtung des Endzustandes. Der Verlauf der Reaktion ist trotzdem erkennbar und ermöglicht über einen Vergleich der Anstiege die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Reaktion.

In Abbildung 5.12 sind die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten \bar{v} für die Oxidation und Reduktion doppellogarithmisch in Abhängigkeit vom jeweiligen Gasdruck p aufgetragen. Hängt \bar{v} in Form einer Potenzfunktion von p ab, ermöglicht diese Darstellung über den Fit einer Geraden die direkte Bestimmung des Exponenten (Anstieg der Geraden). Wie bereits aus den Abbildungen 5.10 und 5.11 hervorgeht, liegt für die beiden Reaktionen eine unterschiedliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Gasdruck vor. Im Falle der Oxidation weist die zugehörige Gerade (rot) in Abbildung 5.12 einen Anstieg von 0,97 auf und attestiert einen näherungsweise linearen Zusammenhang $v \propto p_{\text{O}_2}$. In dem Fit ist der dritte Datenpunkt nicht berücksichtigt, da für diesen Druck bereits eine Sättigung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abbildung 5.11 auftritt. Da so nur zwei Punkte in die Bestimmung des Anstiegs einfließen, kann kein Fehler für den erhaltenen Wert angegeben werden.

Für Reduktionsreaktionen ist in der Literatur eine Abhängigkeit in Form einer Potenzfunktion $v \propto p_{\text{H}_2}^f$ zu finden [127]. Der Fit einer Geraden in Abbildung 5.12 liefert

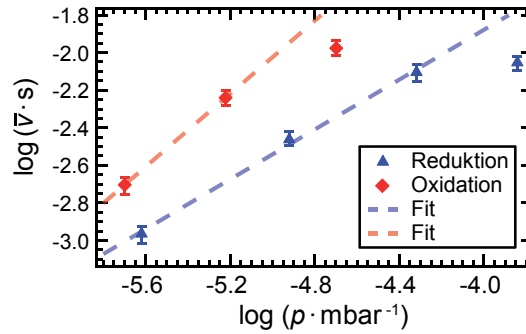


Abbildung 5.12: Doppellogarithmische Darstellung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit \bar{v} in Abhängigkeit vom gewählten Gasdruck p für die Oxidation (rot) und Reduktion (blau). Über den Anstieg der eingezeichneten Geraden lässt sich für die Oxidation ein linearer Zusammenhang $\bar{v} \propto p_{\text{O}_2}$ finden. Für die Reduktion ergibt sich ein Anstieg von $0,66 \pm 0,04$ und damit ein Abhängigkeit in Form einer Potenzfunktion $\bar{v} \propto p_{\text{H}_2}^{(0,66 \pm 0,04)}$.

für die Reduktion der Co_3O_4 -Partikel (blau) den Exponenten $f = (0,66 \pm 0,04)$. Auch hier ist das letzte Wertepaar nicht im Fit berücksichtigt, da kaum noch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abbildung 5.10 für diesen Druckbereich auftritt. Die gewählte Proben temperatur von 340°C könnte in diesem Fall beschränkend wirken, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die thermisch aktivierten Diffusionsprozesse begrenzt scheint.

Den signifikanten Unterschied zwischen der Reduktions- und Oxidationsreaktion verursachen vor allem die zugrunde liegenden Mechanismen der beiden Reaktionen, die im folgenden Abschnitt 5.5 näher diskutiert werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse für die 18 nm großen Partikel (Oxidation: $\bar{v} \propto p_{\text{O}_2}$; Reduktion: $\bar{v} \propto p_{\text{H}_2}^{0,66 \pm 0,04}$) lassen sich auch bei den 10 nm Clustern finden. Diese zeigen dieselben Abhängigkeiten, wobei für die Oxidation noch höhere absolute Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden. Anders sieht dies im Fall der kleinen 6 nm Cluster auf dem nativ oxidierten Si(111)-Substrat aus. Während die größeren Cluster beim Heizen im Vakuum stabil als CoO- bzw. Co_3O_4 -Partikel vorliegen, wandeln sich die kleinen Co_3O_4 -Cluster auch ohne zusätzlich hinzugefügten Wasserstoff in CoO um (siehe Abbildung 5.13). Der anfängliche Gesamtdruck in der RHEED-Kammer liegt bei $2,4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Diese Restgasatmosphäre besteht vermutlich zum größten Teil aus Wasserstoff, da sich dieser nur schlecht aus UHV-Anlagen abpumpen lässt. Beim Erreichen einer Temperatur von 230°C bestehen die Partikel etwa zur Hälfte aus Co_3O_4 bzw. CoO und wandeln sich nicht weiter um. Wird nun schrittweise der Wasserstoffdruck erhöht, ändert sich die Partikelzusammensetzung vorläufig nicht. Würde der anfänglich vorhandene Wasserstoff für die beobachtete initiale Reduktion verantwortlich sein, ist für die folgenden Druckschritte eine weitere Reduktion zu erwarten, die aber nicht auftritt. Erst bei höheren Wasserstoffdrücken von $1,2 \cdot 10^{-5}$ mbar können die Cluster weiter reduziert werden und wandeln sich komplett in CoO um. Aus diesem Grund

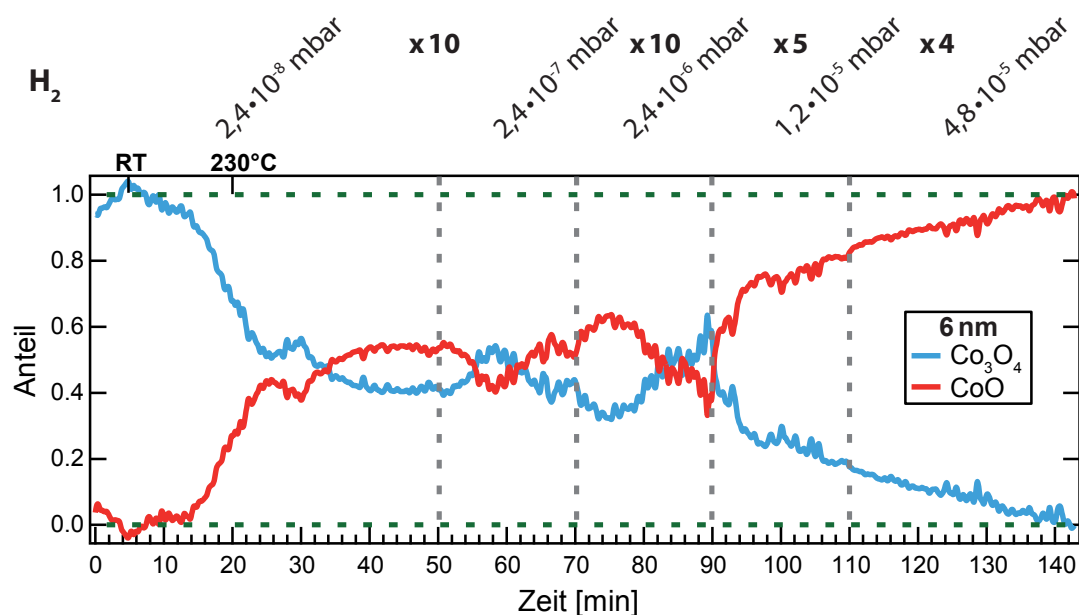


Abbildung 5.13: Änderung der Clusterzusammensetzung 6 nm großer Partikel in Abhängigkeit von der Zeit bei anfänglicher Erhöhung der Temperatur auf 230°C und anschließend schrittweise erhöhtem H_2 -Druck. Bereits bei der Steigerung der Proben temperatur werden die Nanopartikel von Co_3O_4 (blau) etwa zur Hälfte in CoO (rot) umgewandelt. Die folgenden Erhöhungen des Wasserstoffdrucks haben keinen Einfluss auf die Clusterzusammensetzung bevor bei $1,2 \cdot 10^{-5}$ mbar eine komplette Umwandlung in CoO stattfindet.

ist eine Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck für die 6 nm Cluster nicht möglich. Im Falle der kleinen Partikel scheint somit CoO die bei höheren Temperaturen bevorzugte Struktur zu sein und die Partikel wandeln sich zumindest teilweise auch ohne zusätzlichen Wasserstoff in diese um. Das beobachtete Verhalten bestätigt die Ergebnisse der Cobalt-Cluster unter katalytischen Reaktionsbedingungen in Kapitel 4. Auch hier erweist sich CoO als besonders stabile Phase für Partikel ≤ 7 nm.

5.5 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER r-RHEED-ERGEBNISSE ZUR OXIDATION UND REDUKTION VON COBALT-CLUSTERN AUF SILIZIUMOXID

Mit den in diesem Kapitel durchgeführten Messungen konnten erstmals r-RHEED-Untersuchungen zur Umwandlung von deponierten Nanopartikeln verschiedener Größe zwischen metallischem Co , CoO und Co_3O_4 durchgeführt werden. Im Folgenden soll eine ausführliche Diskussion der erhaltenen Ergebnisse sowie Grenzen der Methode r-RHEED erfolgen.

Grundlage der r-RHEED-Analysen ist die Identifikation der beteiligten Cobalt-Strukturen in den Beugungsbildern. So zeigt ein Vergleich von RHEED- und GIXANES-Mes-

sungen in Kapitel 4.1 (Abbildung 4.3 und 4.2) deutlich, dass sich bereits Unterschiede von etwa 10% im CoO- bzw. Co_3O_4 -Anteil der Clusterzusammensetzung qualitativ im RHEED-Intensitätsprofil auswirken. Dies wird besonders an dem charakteristischen Doppelpeak der Co_3O_4 -Struktur um $4,2 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar, welcher als schmaler Einzelpeak in der CoO-Phase auftritt. Eine quantitative Analyse einzelner Proben, in denen mehrere Strukturen zu finden und die reinen Phasen nicht bekannt bzw. zugänglich sind, ist allerdings schwierig. Hier müssten absolute Reflexintensitäten verglichen werden, die gerade bei CoO und Co_3O_4 aufgrund der eng beieinander liegenden Beugungsringe nur schwer auszuwerten sind. Eine alternative Möglichkeit bietet die Verfolgung von Reaktionen im r-RHEED. Kennt man hier den Anfangs-, End- und eventuelle Zwischenzustände als reine Strukturen, können diese als Referenzen genutzt werden. Das jeweilige Intensitätsprofil im Verlauf einer Reaktion lässt sich dann als Linearkombination dieser Referenzen ausdrücken. Die damit erhaltenen quantitativen Aussagen hängen ähnlich wie bei XANES von der Zugänglichkeit und Qualität der genutzten Referenzen im Experiment ab. Kritisch ist dies beispielsweise bei Strukturen, die bereits beim Herstellen der Gasatmosphäre in der RHEED-Kammer zu reagieren beginnen. In diesem Moment beeinflusst das einströmende Gas die Strahlintensität (Streuung der Elektronen an Gasatmosphäre) sowie die Fokussierung des Elektronenstrahls (mechanische Verformung des SiN-Fensters). Diese müssen vor der Messung erst nachjustiert werden, wodurch sich schnelle Reaktionsprozesse nicht auflösen lassen. Auch ein sich verändernder RHEED-Spot oder eine Verschiebung der Probe durch das Heizen wirken sich negativ auf die Bildqualität aus und erschweren die Datenauswertung. Dies liegt vor allem an dem komplexen Untergrund in den RHEED-Aufnahmen, der sich mit der Strahlintensität und dem Gasdruck in der Kammer ändert und nur schlecht vom eigentlichen Beugungssignal der Cluster separiert werden kann.

Diese limitierenden Effekte treten zum Beispiel bei der Oxidation der metallischen Co-Cluster in Erscheinung (siehe Kapitel 5.1). So kann die schnelle initiale Oxidation der Partikeloberfläche beim Einlassen des Sauerstoffs nur begrenzt erfasst werden. Aufgrund des relativ geringen Sauerstoffdrucks und der kurzen Einstellzeit des RHEED-Systems im Bereich von wenigen Minuten, lässt sich dieser Effekt jedoch weitestgehend vernachlässigen. Über die identifizierten Co-Strukturen kann in diesem Experiment die zweistufige Oxidation von metallischem Cobalt über CoO zu Co_3O_4 ($\text{Co} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$) in Übereinstimmung mit der Literatur verfolgt werden [115, 116]. Während die Umwandlung von CoO zu Co_3O_4 im Festkörper bei Temperaturen zwischen 600°C und 700°C auftritt [59], fallen die für Nanopartikel beobachteten Temperaturen je nach Clustergröße und Substrat mit 50°C bis etwa 150°C deutlich niedriger aus (vgl. Tabelle 5.1 und 5.3).

Im Folgenden sollen nun die beobachteten Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Reaktionen verglichen und zusammen mit möglichen Mechanismen diskutiert werden.

Betrachten wir zunächst die Oxidation des Cobaltmonoxids $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ auf dem nativ oxidierten Silizium (vgl. Tabelle 5.2). Erwartungsgemäß steigt die Übergangstemperatur für größere Cluster und sollte sich bei einer weiteren Steigerung des Partikeldurchmessers dem Festkörperwert annähern. Bei einem Vergleich der beobachteten Temperaturen (Tabelle 5.2) mit denen der Oxidation $\text{Co} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ (Abbildung 5.4 und 5.6) fällt auf, dass die initiale Oxidation für alle Clustergrößen bei signifikant niedrigeren Temperaturen abläuft.

Da Metalle wie Cobalt in der Regel eine exotherme Oxidationsreaktion zeigen [128], könnte hier der erste Oxidationsschritt zum CoO energetisch so günstig sein, dass durch die freigewordene Energie die weitere Umwandlung zu Co_3O_4 erleichtert wird. Bei diesem Mechanismus müsste die freiwerdende Energie des ersten Oxidationsschrittes in Form von thermischer Energie im Cluster erhalten bleiben. Für den zweiten Reaktionsschritt ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$) könnten dann entsprechend geringere Substrattemperaturen ausreichen. Da die Umwandlungsreaktion $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ nicht von metallischem Cobalt startet, kommt der Effekt des exothermen ersten Reaktionsschrittes hier nicht mehr zum Tragen und es werden insgesamt höhere Temperaturen benötigt. Betrachtet man nun allerdings die Zeitkonstante der Thermalisierung von Nanopartikeln mit dem Substrat, liegen typische Werte im Bereich von etwa 150 Picosekunden [129, 130, 131]. Da die beobachtete Reaktion auf einer Zeitskala von Minuten abläuft (vgl. Abbildung 5.4), scheint dieser Mechanismus selbst bei einer extrem schlechten thermischen Ankopplung der Partikel an das Substrat sehr unwahrscheinlich.

Eine andere Möglichkeit könnte in einer unterschiedlich effizienten dissoziativen Adsorption von Sauerstoff auf metallischem Co und dem CoO liegen. Auf dem metallischen Cobalt wird der angebotene Sauerstoff sofort auf der Partikeloberfläche adsorbiert (siehe Kapitel 2.4) und es startet die Oxidation der Oberflächenatome. Bei höheren Temperaturen kann der adsorbierte Sauerstoff in das Partikelinnere diffundieren und weitere Co-Atome oxidieren. Die Clusteroberfläche wird dabei für eine weitere Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase regeneriert [132]. Führt man die Oxidation von metallischem Cobalt über CoO direkt weiter zum Co_3O_4 , könnte im ersten Reaktionsschritt bereits ein Teil des Sauerstoffs für den zweiten Reaktionsschritt auf dem Cluster adsorbieren, sodass dieser nur noch über Diffusionsprozesse in die entstehende Co_3O_4 -Struktur eingebaut werden muss. Startet man nun mit einer CoO-Oberfläche, könnte die Adsorption viel ineffizienter sein und es wird zunächst eine höhere Temperatur benötigt, um den Sauerstoff für die folgende Oxidation auf der Partikeloberfläche dissoziativ zu adsorbieren. Wie komplex allein der Vorgang der dissoziativen Adsorption von Sauerstoff sein kann, zeigt Zambelli et al. in [133] am Beispiel einer Platin-Oberfläche.

Unter Annahme des beschriebenen Mechanismus scheint die geringere Übergangstemperatur bei der initialen Oxidation plausibel. Für Oxidationen, die mit einer CoO-Oberfläche starten, wie die CoO-Partikel in Kapitel 5.2 oder auch die Co/CoO-Cluster in Kapitel 4, wird eine höhere Temperatur benötigt, um den Sauerstoff dissoziativ an

den Cluster zu binden und die Reaktion durchzuführen. Allein diese Oxidationsreaktion zeigt ein komplexes Verhalten, dessen grundlegender Mechanismus sich in dieser Arbeit mit der Methode r-RHEED nicht endgültig klären lässt. Der vorgeschlagene Mechanismus stellt allerdings einen Ansatz für weiterführende Überlegungen und Experimente dar.

Ähnlich komplex scheint auch die Größenabhängigkeit der initialen Oxidation auf dem nativ oxidierten Silizium zu sein. Zunächst ist mit sinkender Partikelgröße von 18 nm auf 10 nm eine kleinere Umwandlungstemperatur zu verzeichnen. Bei den mit 6 nm noch kleineren Clustern steigt diese dann aber plötzlich erheblich (vgl. Tabelle 5.1). Eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten ist die relativ schnelle Oxidation der kleinen Partikel zu Beginn des Experiments. Es bildet sich eine passivierende Oxidschicht auf der Clusteroberfläche aus, sodass die weitere Reaktion wie in dem oben beschriebenen Mechanismus von einer CoO-Oberfläche ausgehen muss und höhere Temperaturen benötigt werden. Bei den größeren Clustern scheint der Effekt der sofortigen Oxidation nicht so stark ausgeprägt bzw. limitierend zu sein, sodass sich hier der höhere Volumenanteil metallischen Cobalts zu Beginn des r-RHEED-Experiments durch kleinere Umwandlungstemperaturen bemerkbar macht.

Einen weiteren entscheidenden Einfluss auf die Reaktionstemperaturen hat das Substrat. Bei derselben Partikelgröße (10 nm) auf Al_2O_3 ist eine deutlich niedrigere Umwandlungstemperatur für die initiale Oxidation notwendig. Im Vergleich scheint der Al_2O_3 -Film, welcher in Bezug auf das nativ oxidierte Si(111) als stärker wechselwirkende Oberfläche gilt [134], die initiale Oxidation zu begünstigen. Ähnlich wie in Kapitel 4 könnte hier die Bereitstellung von Sauerstoff durch die Al_2O_3 -Schicht einen entscheidenden Beitrag leisten. Ein gegensätzliches Verhalten zeigt sich allerdings bei der Folgereaktion zwischen den beiden Cobaltoxiden (CoO und Co_3O_4 , siehe Kapitel 5.3). Hier wird zwar auch eine höhere Umwandlungstemperatur als bei der initialen Oxidation beobachtet, diese liegt aber sogar noch über der derselben Reaktion auf dem nativ oxidierten Si(111). Die Bereitstellung von Sauerstoff durch die Al_2O_3 -Schicht scheint bei dieser Reaktion keine Rolle zu spielen. Der detaillierte Mechanismus hierfür bleibt allerdings unklar und erfordert Experimente mit weiteren Clustergrößen.

Die nach der ersten Oxidation erhaltenen Co_3O_4 -Cluster können unter einer Wasserstoffatmosphäre zu CoO reduziert werden. Prinzipiell scheint auch eine weitere Reduktion zurück zu metallischem Cobalt möglich [135, 134, 115, 136, 137]. Für diese sind allerdings Temperaturen um etwa 600°C notwendig, die der hier verwendete Heizer nicht erreichen kann. Außerdem zeichnet die Literatur über diesen zweiten Reduktionsschritt ein diffuses Bild. Je nach Substrat wird von einer schlechten Reduzierbarkeit zu metallischem Cobalt (hohe Temperaturen notwendig) von Partikeln < 6 nm berichtet [138, 139, 140]. Als einen möglichen Grund vermutet man die Bildung von Mischoxiden (z.B. Cobalt-Silikate) [141], die teilweise eine Reduktion sogar ganz unterbinden [142]. Der erste Reduktionsschritt zum CoO scheint hingegen immer möglich

[139], wobei in diesem Fall von einer niedrigeren Umwandlungstemperatur für kleinere Partikel berichtet wird [140]. Die in dieser Arbeit beobachtete Reduktion von Co_3O_4 zu CoO stellt den ersten Reduktionsschritt dar und die benötigten Temperaturen sinken für kleinere Cluster. Es ist anzumerken, dass sich die Umwandlungstemperatur für 6 nm bzw. 10 nm große Nanopartikel kaum unterscheidet. Die Bildung von Silikaten ist bei den hier verwendeten Temperaturen allerdings nicht zu erwarten und lässt sich anhand der vorliegenden RHEED-Aufnahmen ausschließen.

Neben der bisher diskutierten Temperaturabhängigkeit der Oxidations- und Reduktionsreaktion, beschäftigt sich Kapitel 5.4 mit dem Einfluss des Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgasdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Hierbei kann ein deutlicher Unterschied zwischen der Oxidation von CoO und der Reduktion von Co_3O_4 festgestellt werden. Während bei genügend hoher Temperatur für die Oxidation ein direkter Zusammenhang zwischen p_{O_2} und der Reaktionsgeschwindigkeit v besteht, zeigt sich für die Reduktion eine Abhängigkeit in Form einer Potenzfunktion $v \propto p_{\text{H}_2}^{0,66 \pm 0,04}$. Dieser Unterschied lässt sich durch den jeweiligen Reaktionsmechanismus begründen. Es handelt sich zwar in beiden Fällen um diffusionsbestimmte Reaktionen, die aber in Art und Anzahl der Reaktionsprodukte verschieden sind. Bei der Oxidation $6\text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}_3\text{O}_4$ muss der molekulare Sauerstoff auf der Partikeloberfläche aufgespalten und in die neu entstehende Spinellstruktur des Co_3O_4 eingebaut werden. Steht nun mehr Sauerstoff zur Verfügung und ist die Diffusivität der beteiligten Partner hoch genug (vorwiegend durch die Temperatur bestimmt), erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend.

Etwas anders ist das Verhalten bei der Reduktion $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$. Hier tritt neben dem in RHEED beobachteten CoO auch noch Wasser als Reaktionsprodukt auf. Man nimmt an, dass die eigentliche Reaktion des Wasserstoffs mit dem Metalloxid an der Grenzfläche zwischen dem Edukt Co_3O_4 und Produkt CoO stattfindet [127]. Hier reagiert H_2 mit dem abgespaltenen Sauerstoff zu Wasser ($\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Der limitierende Schritt bei dieser Reduktionsreaktion ist die Diffusion des gebildeten Wassers weg von der Oxidgrenzfläche [127]. Wird nun p_{H_2} erhöht, steht zwar mehr Wasserstoff zu Verfügung, gleichzeitig muss das gebildete Wasser aber auch in Richtung Partikeloberfläche diffundieren können. Dies behindert die Reaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt entsprechend $v \propto p_{\text{H}_2}^{0,66 \pm 0,04}$. In der Literatur sind ähnliche Abhängigkeiten $v \propto p^{0,35-0,66}$ z.B. für die Reduktion von NiO zu finden [127, 143, 144, 145]. Für die Reduktion von Co_3O_4 kann der beschriebene Mechanismus mit den hier vorgestellten r-RHEED-Messungen bestätigt werden.

Mithilfe der r-RHEED-Messungen ist in diesem Kapitel ein erstes Bild der deponierten Cobalt-Nanopartikel in den verschiedenen Gasatmosphären entstanden. Die Bestimmung der Übergangstemperaturen ist allerdings nur ein erster Schritt in Bezug auf die Beschreibung der zugrunde liegenden Reaktionen. Je nach Temperatur und Gasdruck lassen sich unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten als Steigung der

Kurven der Clusterzusammensetzung beobachten. Eine detaillierte Charakterisierung ist Gegenstand des folgenden Kapitels, welches sich mit der Bestimmung von größenabhängigen Aktivierungsenergien beschäftigt, die die Reaktionskinetik der reversiblen Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \xrightleftharpoons[\text{O}_2]{\text{H}_2} \text{CoO}$ beschreiben.

REAKTIONSKINETIK DEPONIERTER COBALTOXID-NANOPARTIKEL

Im vorherigen Kapitel wurden mit den r-RHEED-Untersuchungen zur Umwandlung von metallischen Cobalt-Clustern über CoO zu Co_3O_4 und zur reversiblen Reaktion zwischen den beiden Cobaltoxiden (Co_3O_4 und CoO) die Grundlagen für weiterführende Experimente geschaffen. Ausgehend von diesen Ergebnissen erfolgt nun eine umfassende Charakterisierung der Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion zwischen Co_3O_4 und CoO. Mithilfe der in Kapitel 2.3 beschriebenen Grundlagen der Reaktionskinetik werden die größenabhängigen effektiven Aktivierungsenergien E_a und präexponentiellen Faktoren A über die Arrhenius-Gleichung (2.19) für beide Umwandlungsreaktionen der 6 nm bis 18 nm großen Cluster bestimmt.

Für die Reaktion von Nanopartikeln erwartet man im Allgemeinen viel kleinere energetische Barrieren als für dasselbe Festkörpermaterial [146, 147, 148, 149, 150]. Zur Erklärung des in Kapitel 6.1 beobachteten größenabhängigen Verhaltens von E_a und A wird in dieser Arbeit die detaillierte Clustermorphologie herangezogen. Hierzu werden TEM-Aufnahmen in Zusammenarbeit mit Marga-Martina Pohl (LIKAT, Rostock) angefertigt. Im Anschluss kommt RHEED bei den 18 nm Partikeln zum Einsatz, um die Größe der beobachteten Subkristallite zu bestimmen.

Die erhaltenen Ergebnisse werden abschließend für die Reduktions- und Oxidationsreaktion in Bezug auf die effektive Partikelgröße diskutiert und zeigen insbesondere für die großen Partikel ein qualitativ unterschiedliches Verhalten für die beiden Reaktionen. Die hier vorgestellten Resultate über die Größenabhängigkeit von E_a für Cobaltoxid-Nanopartikel von 6 nm bis 18 nm wurden kürzlich veröffentlicht in [17, SB-2].

6.1 GRÖSSENABHÄNGIGE EFFEKTIVE AKTIVIERUNGSENERGIEN DER REDUKTION UND OXIDATION VON COBALTOXID-CLUSTERN

Wie bereits in Kapitel 5 gezeigt, lassen sich die beiden Cobaltoxide CoO und Co_3O_4 durch Heizen in der entsprechenden Gasatmosphäre ineinander umwandeln. Durch die Voruntersuchungen zu dieser reversiblen Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \xrightleftharpoons[\text{O}_2]{\text{H}_2} \text{CoO}$ in Kapitel 5.2 und Kapitel 5.4 sind bereits die Umwandlungstemperatur und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Gasdruck bekannt. In diesem Abschnitt wird nun mithilfe der Reaktionskinetik aus Kapitel 2.3 die temperaturabhängige Reaktionskonstante $k(T)$ für die Reduktions- und Oxidationsreaktion der 6 nm, 10 nm und 18 nm Cluster auf dem nativ oxidierten Si(111)-Substrat bestimmt.

Wie bei den Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Reaktionen (siehe Kapitel 5.4) wird auch hier ohne das eingefahrene SiN-Fenster gearbeitet. So kommen erneut vergleichsweise niedrige Gasdrücke ($p_{\text{H}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mbar bzw. $p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ mbar) zum Einsatz, die für die beobachteten Reaktionen ausreichen und nur geringen Einfluss auf die Beugungsbilder haben. Um nun die Reaktionskonstante $k(T)$ zu bestimmen, verfolgt man die Reaktion im r-RHEED für eine schrittweise erhöhte Substrattemperatur. Die einzelnen Temperaturschritte werden dabei so gewählt, dass der Gasdruck die Reaktionsgeschwindigkeit nicht limitiert (vgl. Kapitel 5.4). So ist gewährleistet, dass $k(T)$ allein von der Temperatur abhängt.

In Abbildung 6.1 ist der Verlauf der Reduktion der 6 nm Co_3O_4 -Cluster zu CoO dargestellt. Während die Temperatur für jeweils 20 Minuten konstant bleibt, zeigt sich ein linearer Kurvenverlauf des CoO- bzw. Co_3O_4 -Anteils der Clusterzusammensetzung. Dies lässt auf eine Reaktion 0. Ordnung schließen, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit v gerade gleich der Reaktionskonstanten $k(T)$ ist (siehe Kapitel 2.3). $k(T)$ lässt sich somit direkt als Anstieg des Kurvenverlaufs bei konstanter Temperatur bestimmen. Da nur relativ kleine Temperaturschritte ausgeführt werden, ist die Anstiegsänderung teilweise nur schwer erkennbar. Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 6.1 für den Temperaturwechsel von 452 K auf 468 K verdeutlicht die beschriebene sprunghafte Änderung noch einmal.

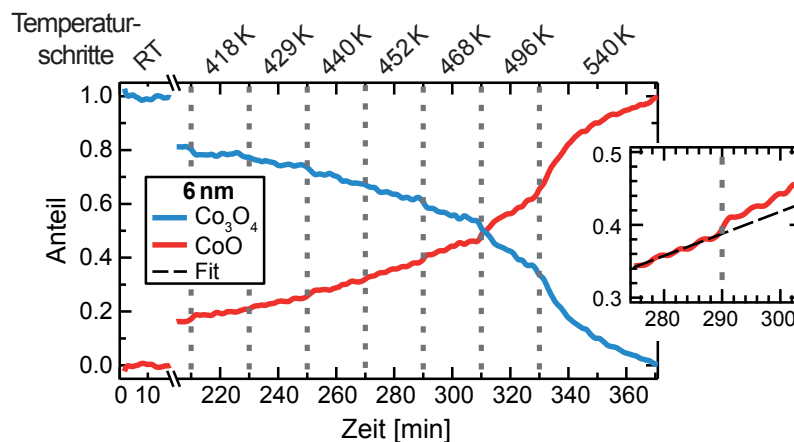


Abbildung 6.1: Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit aus dem Verlauf der Clusterzusammensetzung für eine schrittweise erhöhte Substrattemperatur. Die 6 nm großen Cluster werden in einer Wasserstoffatmosphäre ($p_{\text{H}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mbar) von Co_3O_4 (blau) zu CoO (rot) reduziert. Bei konstanter Temperatur stellt sich ein linearer Kurvenverlauf ein, dessen Anstieg die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die sprunghafte Erhöhung der Kurvensteigung beim Temperaturwechsel von 452 K auf 468 K. Die gestrichelte Linie stellt den Fit einer Geraden dar und ist über den eigentlichen Temperaturbereich hinaus eingezeichnet, sodass die höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die nächste Temperatur gut zu erkennen ist. Veröffentlicht in [17, SB-2]

Die für die verschiedenen Temperaturen ermittelten Reaktionskonstanten $k(T)$ werden nun im Arrhenius-Graphen in Abbildung 6.2 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Die so entstehende Gerade bestätigt die Reaktion 0. Ordnung und ermöglicht über die Bestimmung des Anstiegs die Ermittlung der effektiven Aktivierungsenergie E_a . Diese stellt eine effektive Reaktionsbarriere dar und beinhaltet Prozesse wie die H_2 -Dissoziation und Diffusion von Co, O sowie H_2O [151]. Für die Reduktion der 6 nm Co_3O_4 -Partikel ergibt sich $E_a = (40,2 \pm 2,6) \text{ kJ/mol}$.

Die Größenabhängigkeit der Aktivierungsenergien für die Reduktions- und Oxidationsreaktion der drei Clustergrößen zwischen 6 nm und 18 nm ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die entsprechenden Arrhenius-Graphen für die Reduktion sind in Abbildung 6.3 bzw. für die Oxidation in Abbildung 6.4 gezeigt. Im Falle der Oxidation steigt E_a mit der Clustergröße. Bei der Reduktion zeigt sich zunächst für die 6 nm und 10 nm Partikel dasselbe Verhalten und E_a nimmt auch hier mit der Clustergröße zu. Für die 18 nm Partikel kehrt sich diese Entwicklung allerdings um und es wird eine deutlich niedrigere effektive Aktivierungsenergie beobachtet. Der Verlauf der Clusterzusammensetzung für die Reduktion und Oxidation der 18 nm Partikel wird in Abbildung 6.5 dargestellt. Der Kurvenverlauf ähnelt dem der kleinen Cluster in Ab-

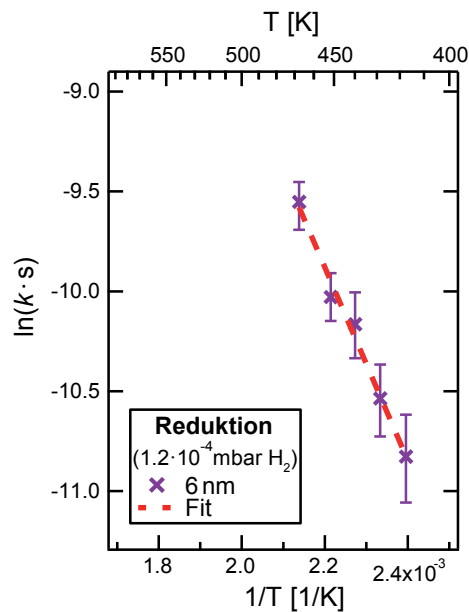


Abbildung 6.2: Arrhenius-Graph zur Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergie E_a für die Reduktion von 6 nm großen Clustern von Co_3O_4 zu CoO in einer Wasserstoffatmosphäre ($p_{H_2} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$). Die Reaktionskonstanten $k(T)$ entsprechen den Anstiegen der linearen Abschnitte in Abbildung 6.1 für die verschiedenen Temperaturen und liegen auf einer Geraden. Als Fehlerbalken sind jeweils die Standardabweichungen der Fits zur Bestimmung der Reaktionskonstanten dargestellt. Die effektive Aktivierungsenergie der Reduktion $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ ergibt sich als Anstieg der gestrichelten, roten Geraden zu $E_a = (40,2 \pm 2,6) \text{ kJ/mol}$. Veröffentlicht in [17, SB-2]

Clusterhöhe [nm]	E_a [kJ/mol]	E_a [kJ/mol]
	Co_3O_4 Reduktion	CoO Oxidation
6	$40,2 \pm 2,6$	$28,5 \pm 4,2$
10	$51,6 \pm 4,4$	37 ± 5
18	$25,6 \pm 1,8$	120 ± 16

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der effektiven Aktivierungsenergien E_a für die Reduktion von Co_3O_4 -Clustern zu CoO und die Oxidation zurück zu Co_3O_4 . Die angegebenen Fehler stammen aus dem Fit der entsprechenden Geraden in Abbildung 6.2, 6.3 und 6.4. Veröffentlicht in [17, SB-2]

bildung 6.1 und weist keinerlei Besonderheiten auf, die auf Artefakte im Experiment hindeuten.

Um die Reaktion nun kinetisch vollständig zu beschreiben, benötigt man neben der effektiven Aktivierungsenergie den präexponentiellen Faktor A , welcher als Schnittpunkt der Arrhenius-Geraden mit der Ordinatenachse in der Form $\ln(A \cdot s)$ vorliegt. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Werte erfolgt in Tabelle 6.2. Im Vergleich mit

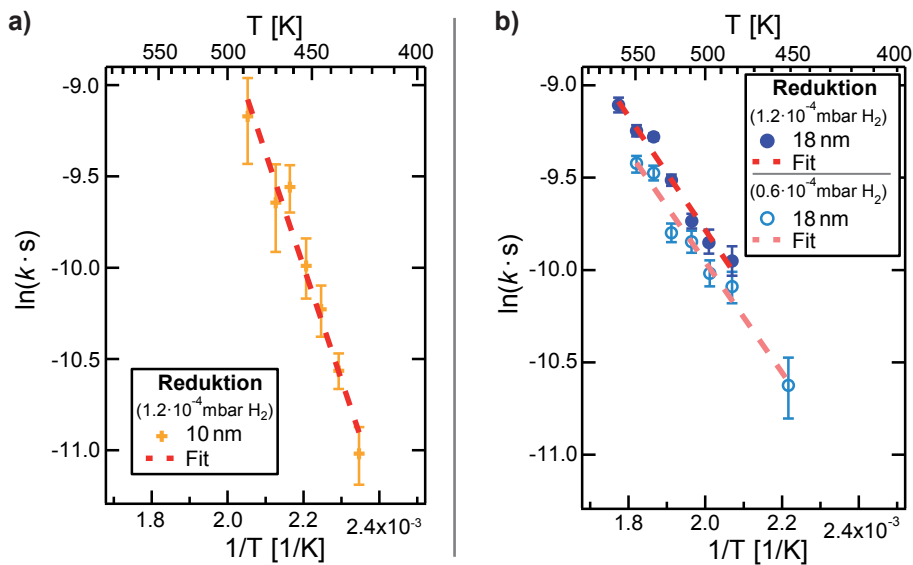


Abbildung 6.3: Arrhenius-Graphen zur Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergie E_a der Reduktion von 10 nm (a) und 18 nm (b) Clustern von Co_3O_4 zu CoO in einer Wasserstoffatmosphäre ($p_{\text{H}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mbar). Als Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Fits zur Bestimmung der Reaktionskonstanten dargestellt. E_a kann als Anstieg der gestrichelten, roten Geraden ermittelt werden (siehe Tabelle 6.1). Zusätzlich ist für die großen Cluster in (b) eine weitere Messung bei halbem H_2 -Druck ($p_{\text{H}_2} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ mbar) abgebildet. Beide Kurven in (b) haben denselben Anstieg. Veröffentlicht in [17, SB-2]

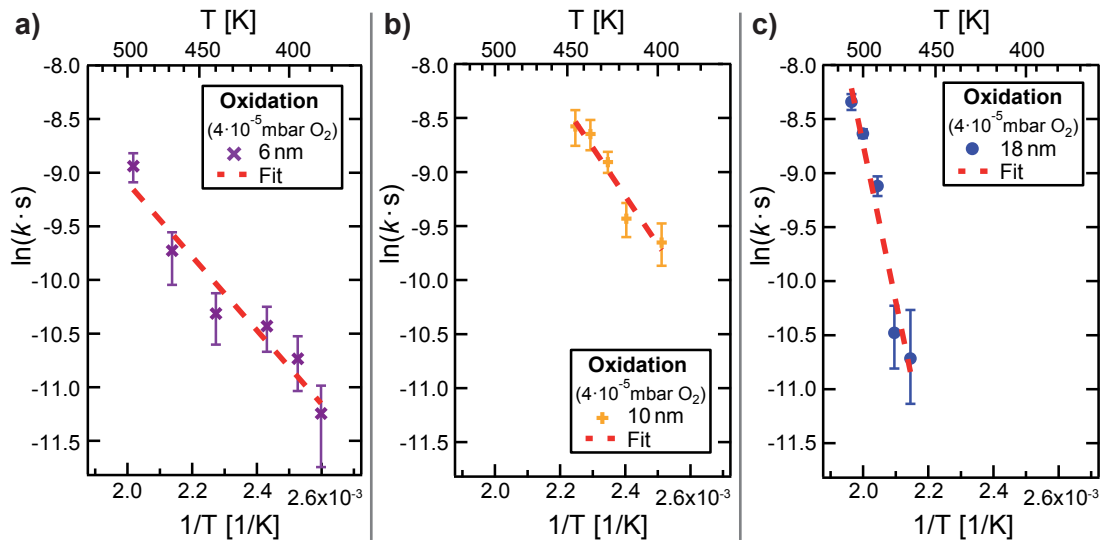


Abbildung 6.4: Arrhenius-Graphen zur Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergie E_a der Oxidation von 6 nm (a), 10 nm (b) und 18 nm (c) großen Clustern von CoO zu Co_3O_4 in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar). Als Fehlerbalken sind jeweils die Standardabweichungen der Fits zur Bestimmung der Reaktionskonstanten dargestellt. E_a ergibt sich als Anstieg der gestrichelten, roten Geraden (siehe Tabelle 6.1). Veröffentlicht in [17, SB-2]

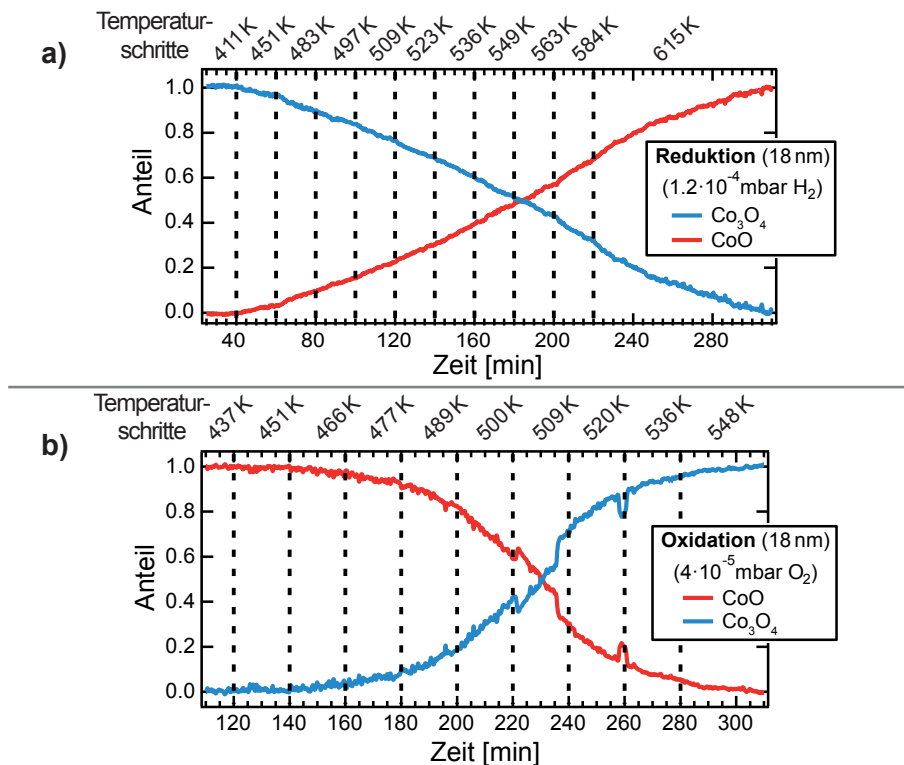


Abbildung 6.5: Verlauf der Clusterzusammensetzung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit $k(T)$. Die 18 nm großen Cluster werden in einer Wasserstoffatmosphäre von Co_3O_4 (blau) zu CoO (rot) reduziert (a) und anschließend in einer Sauerstoffatmosphäre wieder zu Co_3O_4 oxidiert (b). Bei konstanter Temperatur stellt sich ein linearer Kurvenverlauf ein, dessen Anstieg gleich $k(T)$ ist. Veröffentlicht in [17, SB-2]

E_a ist für $\ln(A \cdot s)$ dieselbe Größenabhängigkeit festzustellen. Für die Oxidation ergeben sich mit der Clustergröße steigende Werte. Bei der Reduktion zeigt sich hingegen eine Steigerung für kleine Cluster (6 nm und 10 nm), gefolgt von einem deutlich kleineren präexponentiellen Faktor für die 18 nm Partikel.

Bisher erfolgte die Bestimmung von E_a und $\ln(A \cdot s)$ für alle Clustergrößen bei gleichen Gasdrücken. Um nun den Einfluss des eingesetzten Druckes zu untersuchen, wird die Reduktion mit schrittweiser Temperaturerhöhung für die großen Cluster bei halbem Wasserstoffdruck ($p_{H_2} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ mbar) wiederholt. Als Resultat zeigt sich im Arrhenius-Graphen in Abbildung 6.3b eine leicht versetzte Gerade parallel zum ersten Experiment bei doppeltem Wasserstoffdruck. Ihr Anstieg ist mit $E_a = (24,9 \pm 1,8)$ kJ/mol nahezu gleich dem aus dem ersten Experiment (vgl. Tabelle 6.1) und bestätigt den erhaltenen Wert. Der präexponentielle Faktor ergibt sich aus $\ln(A \cdot s) = (-4,0 \pm 0,5)$ zu $A = (0,018^{+0,011}_{-0,006})$ 1/s. Vergleicht man diesen mit dem entsprechenden präexponentiellen Faktor der 18 nm Cluster bei $p_{H_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mbar aus Tabelle 6.2 ($\ln(A \cdot s) = -3,6 \pm 0,5$; $A = (0,026^{+0,014}_{-0,009})$ 1/s) zeigt sich eine Änderung von A entsprechend der in Kapitel 5.4 gefundenen Proportionalität $v \propto p_{H_2}^{0,66 \pm 0,04}$.

Clusterhöhe [nm]	$\ln(A \cdot s)$	$\ln(A \cdot s)$
	Co ₃ O ₄ Reduktion	CoO Oxidation
6	$0,8 \pm 0,7$	$-2,2 \pm 1,1$
10	$3,7 \pm 1,2$	$1,5 \pm 1,6$
18	$-3,6 \pm 0,5$	20 ± 4

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Schnittpunkte der Arrhenius-Geraden mit der Ordinatenachse $\ln(A \cdot s)$ für die Reduktion der Co₃O₄-Cluster zu CoO und die Oxidation zurück zu Co₃O₄. Die angegebenen Fehler stammen aus dem Fit der entsprechenden Geraden in Abbildung 6.2, 6.3 und 6.4. Trotz der teilweise großen relativen Fehler ist der größenabhängige Verlauf von $\ln(A \cdot s)$ gut zu erkennen.

Die Entwicklung von E_a und $\ln(A \cdot s)$ mit der Partikelgröße bei der Reduktion großer Cluster widerspricht nun dem beobachteten Verhalten bei der Oxidation. Eine mögliche Ursache für diesen überraschenden Verlauf könnte eine plötzliche Änderung der Clustermorphologie bei Erreichen einer kritischen Partikelgröße zwischen 10 nm und 18 nm sein. Die genaue Morphologie der Cluster soll daher im folgenden Abschnitt mithilfe von TEM-Aufnahmen näher betrachtet werden.

6.2 CLUSTERMORPHOLOGIE MITTELS TEM

Neben den in Abbildung 5.5 gezeigten AFM-Aufnahmen werden zur detaillierten Untersuchung der Clustermorphologie TEM-Aufnahmen in Zusammenarbeit mit Marga-

Martina Pohl (LIKAT, Rostock) angefertigt. Hierfür werden die Cluster unter denselben Depositionsbedingungen wie zuvor auf TEM-SiO₂-Trägermembrane mit einer Membrandicke von 8 nm deponiert (Details zum Aufbau der Netzchen siehe Anhang A.3). Anschließend erfolgt die Oxidation der metallischen Co-Partikel analog zu Kapitel 5.1. Neben der Vergleichbarkeit des Substrats mit den bisher verwendeten nativ oxidierten Si(111)-Substraten, bieten diese TEM-Netzchen einen weiteren Vorteil. So lassen sich an ihnen RHEED-Messungen durchführen mit denen die mittlere Clusterzusammensetzung bereits vor den TEM-Messungen bestimmt werden kann. Die entsprechenden Aufnahmen werden in Abbildung 5.7 direkt nach der Deposition (a), nach der initialen Oxidation (b) und der darauffolgenden Reduktion (c) gezeigt. Die Veränderung des RHEED-Bildes von den metallischen Co-Clustern zu Co₃O₄ mit dem charakteristischen Doppelring in (b) und zu CoO mit dem einfachen Beugungsring in (c) lässt sich hier gut beobachten. Die Proben können sowohl nach der ersten Oxidation als auch der anschließenden Reduktion aus der RHEED-Anlage entnommen und zu weiterführenden Untersuchungen zum AFM oder TEM transportiert werden.

Die entsprechenden AFM-Aufnahmen der beiden für die späteren TEM-Untersuchungen deponierten Clustergrößen zusammen mit der jeweiligen Größenverteilung zeigt Abbildung 6.7. Die so erhaltenen 6 nm und 17 nm hohen Partikel sind gut mit den zuvor im r-RHEED untersuchten kleinsten und größten Clustern (6 nm bzw. 18 nm) zu vergleichen.

Repräsentative STEM-HAADF-Aufnahmen beider Partikelgrößen nach der ersten Oxidation sind in Abbildung 6.8 zu sehen. Insgesamt wurden mehr als 10 Partikel

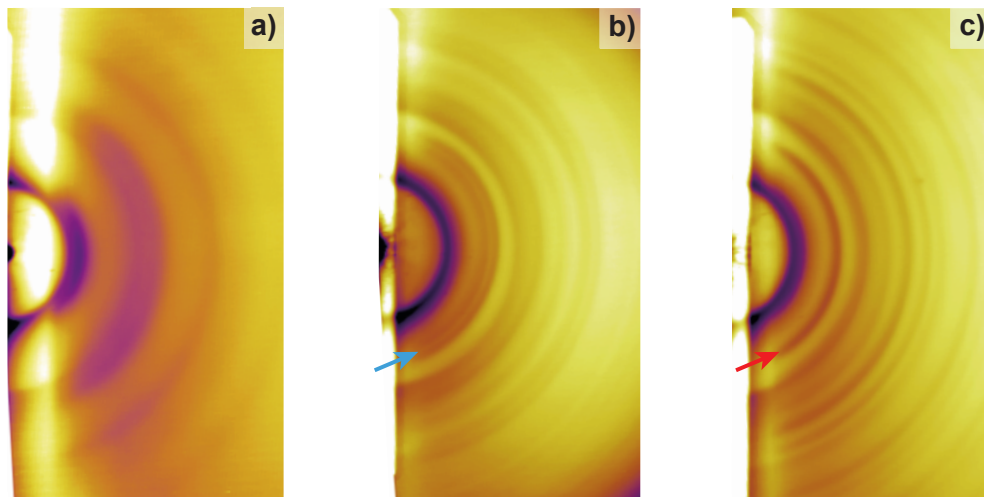


Abbildung 6.6: RHEED-Aufnahmen an 6 nm Clustern auf einer TEM-SiO₂-Trägermembran. Direkt nach der Deposition (a) bestehen die Cluster aus metallischem Cobalt (vgl. Abbildung 5.1). Nach der ersten Oxidation lässt sich der charakteristische Doppelring (blauer Pfeil) der Co₃O₄-Struktur (b) erkennen, welcher bei der darauffolgenden Reduktion in den einfachen Ring (roter Pfeil) der CoO-Struktur (c) umgewandelt wird (vgl. Abbildung 5.7).

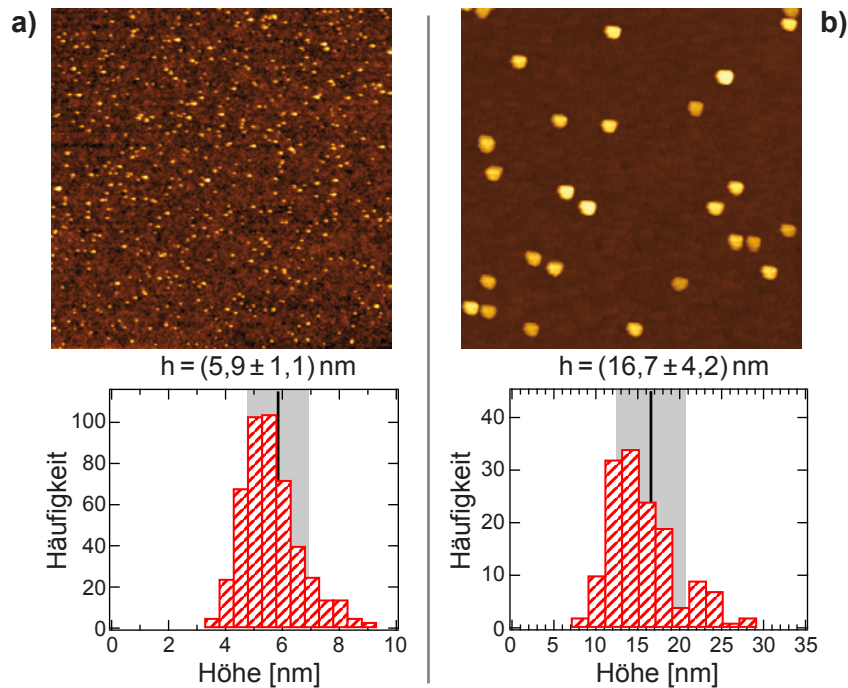


Abbildung 6.7: AFM-Aufnahmen und Höhenverteilungen von Clustern auf einer TEM-SiO₂-Trägermembran nach der ersten Oxidation. Die mittlere Höhe der Partikel beträgt etwa 6 nm (a) bzw. 17 nm (b) und ist mit den im r-RHEED untersuchten Proben (Kapitel 5 und 6) vergleichbar (vgl. Abbildung 5.5). Die Standardabweichung des Mittelwertes ist grau hinterlegt dargestellt und als Fehler der Clusterhöhe angegeben. Die AFM-Aufnahmen sind im Zentrum der Trägermembran aufgenommen (Details siehe Abbildung A.11).

auf jeder Probe hochauflösend abgebildet, die das gleiche Erscheinungsbild im TEM zeigen. So ist der kleine Cluster in (a) als kompakter Einkristall zu erkennen, während der große Cluster in (b) aus mehreren kleinen Subkristalliten besteht. Die Bildung von hohlen Clustern durch den „nanoscale“-Kirkendall-Effekt (vgl. Kapitel 4) wird hier nur in sehr seltenen Fällen beobachtet. Eine mögliche Ursache könnte in den recht milden Reaktionsbedingungen (geringer Sauerstoffdruck, langsame Temperaturerhöhung) und dem Oxidationsstart, ausgehend von metallischen Cobalt-Partikeln, liegen. Während der Reaktion bildet sich so ein viel schwächerer Konzentrationsgradient aus, sodass die Voraussetzungen für den Kirkendall-Effekt nicht erfüllt sind. Nichtsdestotrotz zeigen auch die hohlen Cluster in Kapitel 4.1 eine innere Struktur bestehend aus kleineren Kristalliten (vgl. Abbildung 4.9).

Nach der folgenden Reduktion der beiden Clusterproben erhält man ähnliche TEM-Bilder wie in Abbildung 6.8. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die dünne SiO₂-Membran aufgrund ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit mitunter signifikant niedrigere Temperaturen erreicht als von der Kalibrierung erwartet (siehe Anhang A.3). Dies zeigt sich insbesondere im Vergleich von TEM-Aufnahmen der oxidierten und reduzierten Partikel in Abbildung A.14 in Anhang A.3. Unbeachtet dieser experimentel-

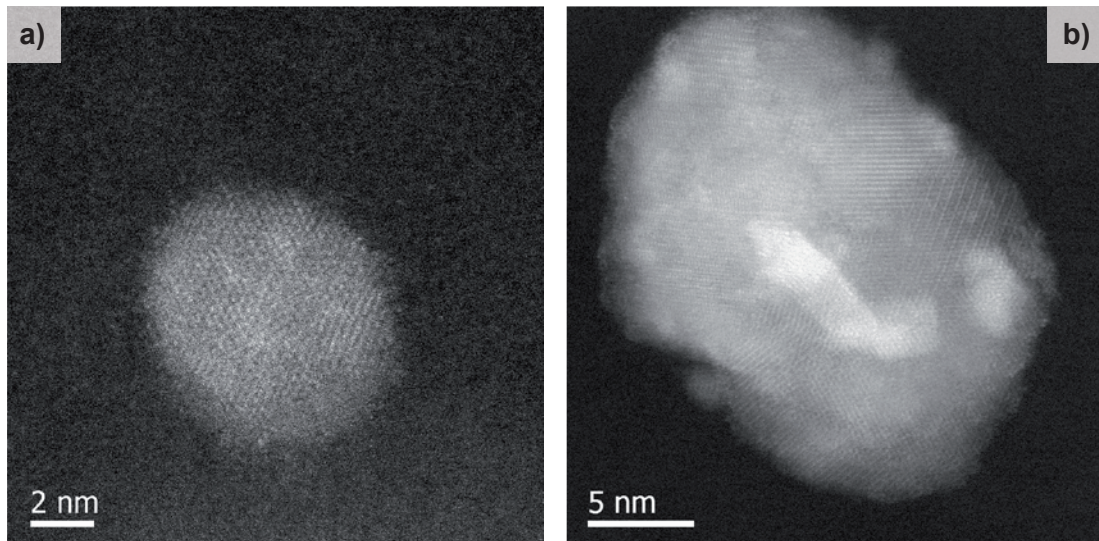


Abbildung 6.8: Repräsentative STEM-HAADF-Aufnahme von oxidierten Clustern mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm (a) bzw. 17 nm (b) (vgl. Abbildung 6.7). Während der kleine Partikel in (a) als Einkristall vorliegt, ist der große Cluster in (b) aus mehreren kleineren Kristalliten zusammengesetzt. Veröffentlicht in [17, SB-2]

len Schwierigkeiten ergibt sich ein deutlicher morphologischer Unterschied zwischen den einkristallinen kleinen Partikeln und den großen Clustern bestehend aus vielen Subkristalliten. Eine Größenbestimmung dieser Strukturen erfolgt nun im folgenden Abschnitt mithilfe von RHEED.

6.3 KRISTALLITGRÖSSENBESTIMMUNG MITTELS RHEED

Die Abmessungen der streuenden Strukturen wirken sich auf die Breite der beobachteten Beugungsreflexe bzw. -ringe im RHEED aus (siehe Kapitel 2.1.2). Mithilfe der Scherrer-Gleichung (2.11) kann hieraus die mittlere Kristallitgröße bestimmt werden.

Betrachtet man nun beispielsweise die RHEED-Intensitätsprofile der beiden Cobalt-oxide (CoO und Co_3O_4) in Abbildung 5.7, so sind viele breite Beugungsreflexe sichtbar, die sich teilweise überlagern. Eine Ausnahme stellt der intensive (220)-Peak der CoO -Struktur bei $q = 4,17 \text{ \AA}^{-1}$ dar, weshalb dieser für die folgende Auswertung genutzt wird. Da die instrumentelle Reflexbreite bei den hier durchgeführten RHEED-Messungen überwiegt, lassen sich die Profile der Einfachheit halber mit Gauß-Funktionen beschreiben (siehe Kapitel 2.1.2). Zur Bestimmung der Reflexbreite wird nun, wie in Abbildung 6.9 gezeigt, eine Funktion $I(q)$ an das RHEED-Intensitätsprofil zwischen 3 \AA^{-1} und $5,8 \text{ \AA}^{-1}$ angepasst. $I(q)$ ist die Summe einer Geraden zum Untergrundabzug, dem Exponentiellen Abfall des (200)-Peaks, einer Gauß-Funktion zur Beschreibung des (220)-Peaks und einer weiteren Gauß-Funktion für den (311)/(222)-Peak (weitere Details siehe Anhang A.4.3). Somit lässt sich die Breite des (220)-Reflexes nach

jeder Reduktion zu CoO aus dem Fit des Gauß-Profiles bestimmen. Die ermittelten Reflexbreiten für alle drei Clustergrößen sind in Abbildung 6.10a jeweils für die ersten vier Oxidations-/Reduktionszyklen aufgetragen. Für die 10 nm großen Cluster fehlt der dritte Messwert, da hier die Reduktion unvollständig war und eine Auswertung somit nicht möglich ist. Es zeigt sich für die 6 nm und 10 nm Partikel eine nahezu konstante Breite des CoO-(220)-Peaks, wobei die kleineren Cluster erwartungsgemäß eine größere Reflexbreite aufweisen. Anders sieht dies für die großen 18 nm Partikel aus. Diese haben zu Beginn eine kleine Reflexbreite, die sich nach dem zweiten Oxidations-/Reduktionszyklus aber erheblich vergrößert und noch über der der 6 nm Cluster liegt. Unter Beachtung der in Abbildung 6.8 vorgestellten TEM-Aufnahmen, lässt dies für die 18 nm Cluster auf Nanopartikel bestehend aus kleinen Subkristalliten schließen.

Unter der Annahme von einkristallinen 6 nm und 10 nm Clustern, können deren Reflexbreiten als Referenzen genutzt werden. Mithilfe der Scherrer-Gleichung (2.11) lässt sich so die Kristallitgröße der 18 nm Partikel bestimmen und ist in Abbildung 6.10b aufgetragen. Hierbei ergibt sich nach dem zweiten Oxidations-/Reduktionszyklus eine mittlere Kristallitgröße von etwa 4,2 nm. Dieser Wert lässt sich auch mit den TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.8 bestätigen. Dabei ist zu erwähnen, dass RHEED über mehr als 10^7 Teilchen mittelt und damit statistisch relevante Aussagen über das gesamte Partikelensemble liefert. AFM-Aufnahmen nach dem vierten Oxidations-/Reduktionszyklus zeigen weiterhin eine mittlere Clusterhöhe von etwa 18 nm, was auf eine stabile äußere Form der Nanopartikel hinweist.

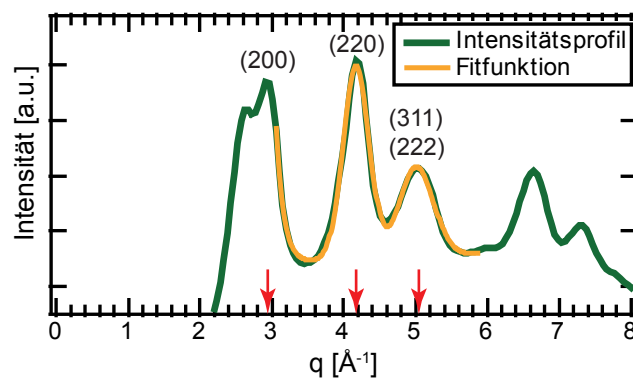


Abbildung 6.9: Bestimmung der CoO-(220)-Peakbreite bei $q = 4,17 \text{ \AA}^{-1}$ durch anpassen des RHEED-Intensitätsprofils zwischen 3 \AA^{-1} und $5,8 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer Funktion bestehend aus einem exponentiellen Abfall, einer Geraden und zwei Gauß-Funktionen. Hier wird das Beispiel für Cluster mit einer mittleren Größe von 6 nm gezeigt. Die roten Pfeile markieren die Positionen der bezeichneten CoO-Reflexe. Weitere Details sind in Anhang A.4.3 zu finden.

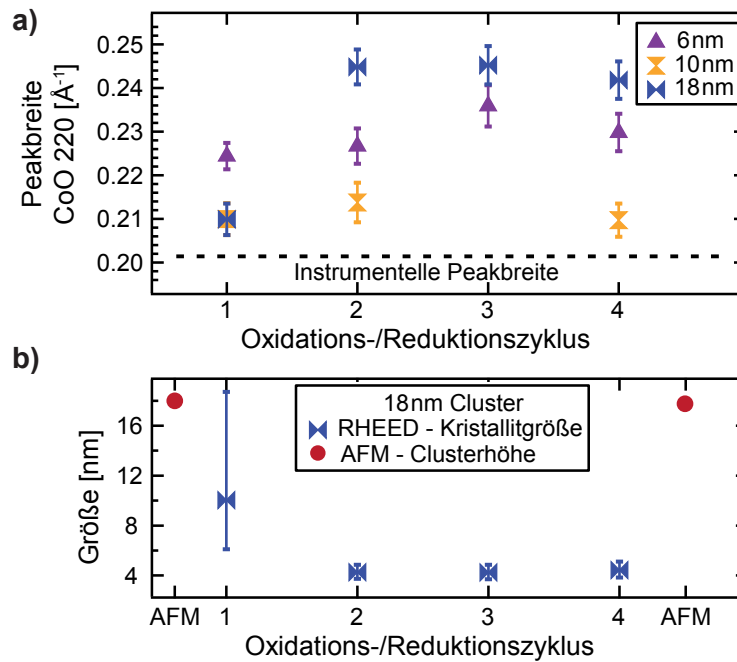


Abbildung 6.10: (a) Änderung der CoO-(220)-Peakbreite bei $q = 4,17 \text{ \AA}^{-1}$ während der wiederholten Oxidations-/Reduktionszyklen. Für die 6 nm (lila) und 10 nm (gelb) Cluster sind nur kleine Änderungen erkennbar, während bei den 18 nm Partikeln (blau) eine ausgeprägte Verbreiterung zu sehen ist. Der dritte Messwert für die 10 nm Cluster wird nicht gezeigt, da für diesen Zyklus die Reduktion unvollständig war. In (b) wurden die Reflexbreiten der großen Partikel mithilfe der Scherrer-Gleichung (2.11) in die mittlere Kristallitgrößen umgerechnet. Hier wird eine dramatische Verkleinerung von den anfänglichen 18 nm (AFM) auf 4,2 nm nach dem zweiten Oxidations-/Reduktionszyklus sichtbar. Nach dem vierten Zyklus ergibt sich im AFM immer noch eine Clusterhöhe von etwa 18 nm. Veröffentlicht in [17, SB-2]

6.4 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE ZUR REAKTIONSKINETIK DER COBALTOXID-NANOPARTIKEL

Mit dem Wissen über die detaillierte Clustermorphologie aus dem vorherigen Abschnitt, lassen sich für die Reduktion nun die effektive Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor als Funktion der Kristallitgröße anstelle der äußeren Form ausdrücken. Dies führt zu einem monotonen Verhalten von E_a und $\ln(A \cdot s)$ sowohl für die Oxidation als auch die Reduktion. Im Folgenden soll nun zunächst die effektive Aktivierungsenergie diskutiert werden.

In Abbildung 6.11 ist E_a als Funktion des effektiven Partikeldurchmessers d_{eff} für beide Reaktionen aufgetragen. Hierbei fällt auf, dass für die Oxidations- und Reduktionsreaktion qualitative Unterschiede in Bezug auf die Größenabhängigkeit auftreten. Die Daten legen nahe, dass bei der Oxidation die äußere Partikelform die Aktivierungsenergien bestimmt, während bei der Reduktion derselben Cluster die detaillierte

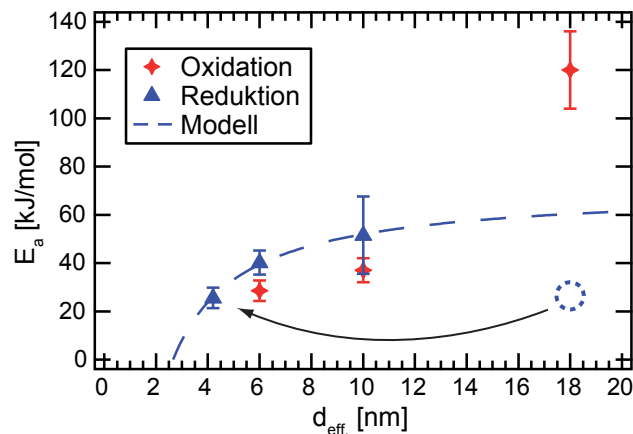


Abbildung 6.11: Änderung der effektiven Aktivierungsenergie als Funktion der effektiven Partikelgröße $d_{\text{eff.}}$ für die Reduktion und Oxidation (vgl. Tabelle 6.1). Während bei der Reduktion die detaillierte Morphologie (innere Kristallite) entscheidend ist, spielt bei der Oxidation vor allem die äußere Form die maßgebende Rolle. Die Daten der Reduktion lassen sich gut mit einem einfachen Modell, basierend auf der größenabhängigen Bindungsenergie in Nanopartikeln, beschreiben (gestrichelte, blaue Kurve). Als Fehler ist jeweils die Standardabweichung aus dem Fit der Arrhenius-Geraden eingetragen (vgl. Tabelle 6.1). Veröffentlicht in [17, SB-2]

Feinstruktur dominierend wirkt. Dies verdeutlicht den Einfluss der Partikelmorphologie neben der rein äußeren Partikelgröße auf die Eigenschaften der Cluster. Da auch eine Abhängigkeit von der Art der Reaktion besteht, könnte dies ein vielversprechender Weg hin zur kontrollierten Selektivität bei konkurrierenden Reaktionen sein.

Im Grenzfall großer Nanoteilchen wird angenommen, dass E_a sich dem Festkörperwert annähert [152]. Sowohl die Oxidation als auch Reduktion sind oberflächeninduzierte und diffusionslimitierte Reaktionen [151, 61]. Das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis von Nanopartikeln führt somit zu kleineren Werten für E_a . So sind die hier beobachteten effektiven Aktivierungsenergien signifikant kleiner als verfügbare Literaturwerte von Festkörperreaktionen beispielsweise für die Oxidation von Co zu CoO (160 kJ/mol) oder zu einem Gemisch aus CoO/Co₃O₄ (250 kJ/mol) [153]. Über die Reduktionsreaktion gibt es nur wenig Literatur, aber Werte von 33 kJ/mol [154] und etwa 100 kJ/mol [135, 155, 156] werden für chemisch hergestellte Co₃O₄-Katalysatoren erhalten. Für die hier untersuchten Partikel ergibt sich bei der Reduktion eine obere Grenze von 71 kJ/mol, welche möglicherweise die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Nanopartikel (frei von Liganden, produziert in Gasphase, „soft-landed“ und wohl separiert) widerspiegelt.

Zur Interpretation der Änderung von E_a in Abbildung 6.11 wird nun ein recht universelles Konzept zur Beschreibung größenabhängiger Materialeigenschaften verwendet [157, 158, 159]. Dieses basiert auf der größenabhängigen Bindungsenergie in

Nanopartikeln und wird u.a. auch auf die Aktivierungsenergie angewendet [160, 152]. Hier findet nun die einfache Näherung nach Attarian Shandiz et al. [159] Verwendung.

$$E_a = E_{a,\infty} \cdot \left(1 - \frac{d_0}{d}\right) \quad (6.1)$$

$E_{a,\infty}$ bezeichnet die Aktivierungsenergie des Festkörpers, d den Teilchendurchmesser und d_0 die Teilchengröße, bei der sich alle Atome des Clusters an der Oberfläche befinden. Für die Reduktionsreaktion ergibt dieses Modell die gestrichelte, blaue Kurve in Abbildung 6.11 mit $E_{a,\infty} = (71 \pm 2)$ kJ/mol und $d_0 = (2,7 \pm 0,1)$ nm. Dieser Wert für d_0 liegt in derselben Größenordnung wie vergleichbare Literaturangaben [157].

Im Gegensatz zur Reduktion lässt sich der Verlauf von E_a bei der Oxidation nicht durch das einfache Modell (6.1) beschreiben. Während sich für kleine Cluster bis etwa 10 nm ein qualitativ ähnliches Verhalten beider Reaktionen in Abbildung 6.11 zeigt, ist für die Oxidation der multikristallinen 18 nm Partikel eine viel größere Aktivierungsenergie als erwartet zu beobachten. Somit führen die aus kleineren Kristalliten zusammengesetzten großen Cluster in diesem Fall nicht zu einer geringeren E_a , wie bei der Reduktion, sondern zu einem gegenteiligen Verhalten mit einer noch größeren Aktivierungsenergie als erwartet. Dieses stark unterschiedliche Verhalten der beiden Reaktionen zeigt sich direkt in Abbildung 6.11. So liegen die Datenpunkte der Oxidation (rot) auf einer konkaven und die der Reduktion (blau) auf einer konvexen Kurve.

Im Folgenden sollen nun sowohl die umgekehrte Größenabhängigkeit von E_a für die Reduktion im Vergleich mit der Oxidation als auch die verschiedenen Kurvenformen für $E_a(d_{\text{eff.}})$ diskutiert werden. Für beide Reaktionen nimmt man an, dass die Diffusion von Sauerstoff eine entscheidende Rolle spielt. So werden im Falle der Oxidation O_2 -Moleküle auf der Partikeloberfläche adsorbiert und dissoziiert [161]. Da während der Reaktion $CoO \rightarrow Co_3O_4$ keine Änderung der Partikelmorphologie auftritt [125, 68], muss der Sauerstoff in die Cluster hinein diffundieren, um dort das CoO zu oxidieren. Im Falle der Reduktion reagieren Wasserstoff und Sauerstoff an der Grenzfläche der beiden Oxide (Co_3O_4 und CoO) [127]. Der Sauerstoff wird aus dem Kristallgitter entfernt und diffundiert in Form von Wasser nach außen (vgl. Kapitel 5.5). Da die Diffusivität von Wasserstoff ($\approx 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) in Cobalt viel größer ist als die von Sauerstoff ($\approx 10^{-30} \text{ m}^2/\text{s}$) [162], kann man davon ausgehen, dass Wasserstoff nahezu überall im Cluster präsent ist. In diesem Sinne ist die Diffusion von Sauerstoff (nach innen bei der Oxidation und nach außen in Form von Wasser bei der Reduktion) der limitierende Reaktionsschritt. Für einkristalline Cluster sind somit ähnliche energetische Barrieren für die beiden Reaktionen zu erwarten. Dieses Verhalten spiegelt sich direkt in den experimentellen Daten in Abbildung 6.11 wider, sodass für die Oxidation und Reduktion der kompakten 6 nm und 10 nm Partikel ähnliche effektive Aktivierungsenergien auftreten.

Im Falle der multikristallinen 18 nm Partikel muss nun außerdem die Substruktur berücksichtigt werden, die eine qualitative Änderung des beschriebenen Bildes zur Folge hat. Hier muss der Sauerstoff nämlich von der äußeren Hülle eines Par-

tikels bis zu jedem einzelnen Kristallit vordringen. Da der Materialtransport für die betrachteten Partikeldimensionen hauptsächlich über Oberflächendiffusion stattfindet [163, 164, 165, 166], limitiert die geringe Anzahl von direkten Kontaktstellen der einzelnen Kristallite die Verfügbarkeit von effizienten Diffusionswegen. Einen alternativen Transportweg stellen mehrfache Desorptions- und Adsorptionsprozesse zwischen benachbarten Kristalliten dar [167]. Da die energetische Barriere für die Desorption wesentlich größer als für die Diffusion ist (typischer Weise etwa um den Faktor 10 [168]), scheint dieses Transportszenario viel unwahrscheinlicher. Das bedeutet, dass poröse Partikel mit vielen inneren Oberflächen schwerer zu oxidieren sind als kompakte Cluster derselben Größe. Im Gegensatz dazu ist die Reduktion bei diesen Teilchen einfacher, da alle Oberflächen leicht vom Wasserstoff zu erreichen sind und so eine große Gesamtfläche zur gleichzeitigen Reduktion der Subkristallite zur Verfügung steht [169]. Die Diffusion von Wasser muss nur aus den kleinen Subkristalliten bis zu den inneren Oberflächen erfolgen. Damit wird die effektive Aktivierungsenergie der Reduktion durch die Kristallitgröße bestimmt und nicht durch das Partikeläußere.

Während in der Literatur meist nur die Aktivierungsenergie diskutiert wird, soll hier auch auf die Größenabhängigkeit des präexponentiellen Faktors eingegangen werden. So besteht für A neben der mithilfe von Abbildung 6.3b diskutierten Druckabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der Partikelgröße [171, 152, 170]. In Abbildung 6.12 ist $\ln(A \cdot s)$ gegen den effektiven Clusterdurchmesser aufgetragen und zeigt

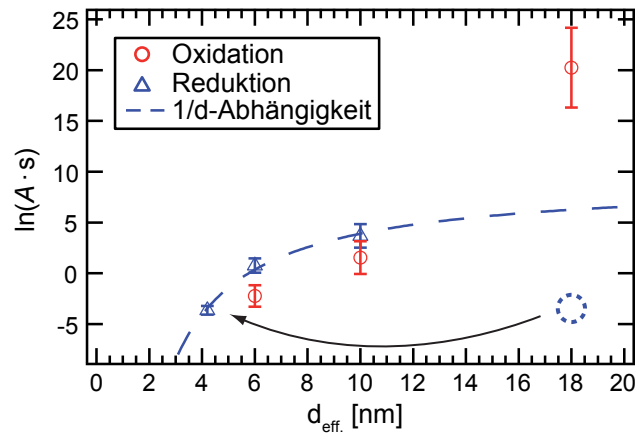


Abbildung 6.12: Verlauf von $\ln(A \cdot s)$ als Funktion der effektiven Partikelgröße für die Reduktion und Oxidation. Analog zum Verhalten von E_a in Abbildung 6.11 ist bei der Reduktion die detaillierte Morphologie (innere Kristallite) entscheidend, während bei der Oxidation vor allem die äußere Form den präexponentiellen Faktor bestimmt. Nach der Eyring-Theorie gilt für die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = \ln[A \cdot h / (k_B \cdot T \cdot e)] \cdot R$, sodass sich die $1/d$ -Abhängigkeit von ΔS^\ddagger direkt auf $\ln(A \cdot s)$ übertragen lässt [152, 170]. Für die Reduktion ist diese Abhängigkeit durch die gestrichelte, blaue Kurve veranschaulicht. Als Fehler der Datenpunkte ist jeweils die Standardabweichung aus dem Fit der Arrhenius-Geraden eingetragen (vgl. Tabelle 6.2).

qualitativ dasselbe Verhalten wie E_a (vgl. Abbildung 6.11). So steigt $\ln(A \cdot s)$ mit der Clustergröße, wobei die Reduktion durch die Kristallitgröße und die Oxidation durch die äußere Partikelform bestimmt sind. Zwar sinkt für kleinere Partikel die energetische Barriere E_a , gleichzeitig ergeben sich aber auch kleinere Werte für A . Dies ist gleichbedeutend mit einem Kompensationseffekt für die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit v , die sich über die Arrhenius-Gleichung (2.19) berechnen lässt.

Um nun eine physikalische Größe mit dem präexponentiellen Faktor verknüpfen zu können, soll kurz auf die Eyring-Theorie eingegangen werden, die thermodynamische Zustandsgrößen zur Beschreibung der Reaktionskinetik verwendet. Sie wird auch als Theorie des Übergangszustandes bezeichnet und geht davon aus, dass die Edukte bei der Reaktion in die Produkte einen Übergangszustand einnehmen [172]. Anschaulich lässt sich das Konzept des Übergangszustandes anhand der Aktivierungsenergie erklären. Edukte und Produkte sind durch eine Potentialbarriere getrennt, die bei der Reaktion überwunden werden muss. Der Übergangszustand wird nun gerade am höchsten Punkt der Potentialbarriere durch zuführen der Aktivierungsenergie eingenommen. Im Falle molekularer Reaktionen ist dieser Punkt erreicht, wenn bestehende Bindungen gerade aufgebrochen sind und sich im nächsten Schritt die neuen Bindungen der Produkte ausbilden. Im Falle einer Gasreaktion existiert für die Reaktionskonstante $k(T)$ die Eyring-Gleichung [172] in der Form

$$k(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + 1} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (6.2)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, h das Planck'sche Wirkungsquantum, ΔS^\ddagger die Aktivierungsentropie, E_a die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante. Ein Vergleich mit der Arrhenius-Gleichung (2.19) zeigt den Zusammenhang zwischen A und der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger auf

$$\Delta S^\ddagger = \ln \left(A \cdot \frac{h}{k_B \cdot T \cdot e} \right) \cdot R \quad (6.3)$$

Analog zur Aktivierungsenergie beschreibt die Aktivierungsentropie die Differenz zwischen der Entropie im Übergangszustand und der Entropie der Edukte im Grundzustand. Im Wesentlichen lassen sich über das Vorzeichen von ΔS^\ddagger Aussagen über die Natur des Übergangszustandes treffen. Positive Werte deuten auf einen locker gebundenen, negative ΔS^\ddagger auf einen höher geordneten und fester gebundenen Übergangszustand hin [173]. Auf eine detaillierte Beschreibung der Theorie des Übergangszustandes soll an dieser Stelle verzichtet werden, weitere Einzelheiten lassen sich in [172, 174] finden. Stattdessen versucht der folgende Absatz eine anschauliche Darstellung der festgestellten Zusammenhänge zu ergründen.

Aufgrund der Abhängigkeit der Aktivierungsentropie von A in Gleichung 6.3 zeigt Abbildung 6.12 qualitativ die Größenabhängigkeit von ΔS^\ddagger auf¹. Neben der bereits be-

¹ Da in der Literatur keine Vergleichswerte für die Aktivierungsentropie verfügbar sind, soll auf eine Umrechnung der erhaltenen präexponentiellen Faktoren verzichtet werden. Stattdessen erfolgt eine Diskussion des größenabhängigen Verhaltens von ΔS^\ddagger .

schriebenen Größen- und Reaktionsabhängigkeit des präexponentiellen Faktors kann auch die für E_a vorgestellte $1/d$ -Abhängigkeit auf ΔS^\ddagger übertragen werden [152, 170] und ist für die Reduktionsreaktion als gestrichelte Kurve in Abbildung 6.12 dargestellt. Nutzt man nun die anschauliche Vorstellung der Entropie als Anzahl der Möglichkeiten, wie sich Atome in einem physikalischen Raum anordnen können, lässt sich eine Interpretation des beobachteten Verhaltens von ΔS^\ddagger wagen. So zeigt Abbildung 6.12 eine mit der effektiven Clustergröße steigende Aktivierungsentropie, sodass sich für größere Partikel eine größere Anzahl von Möglichkeiten bei der Anordnung ihrer Atome während der Einnahme des Übergangszustandes ergibt. Da bei der Reaktion das komplette Kristallgitter umgebildet werden muss, scheint diese Aussage plausibel. Wie sieht dies nun im Falle der multikristallinen 18 nm Partikel aus? Für die Reduktion zählt aufgrund der hohen Diffusivität von Wasserstoff nur die Kristallitgröße, und jeder Subkristallit kann als einzelner Partikel betrachtet werden. Die entsprechende Aktivierungsentropie bezieht sich somit nur auf die Größe der Subkristallite und fällt entsprechend klein aus. Bei der Oxidation ist die gesamte Partikelform zu betrachten und die Aktivierungsentropie ist sogar deutlich größer als für kompakte Partikel derselben Größe. In diesem Fall scheint die komplexe innere Struktur der großen Cluster deutlich mehr Möglichkeiten zur Anordnung der Atome zu bieten, als bei kompakten einkristallinen Partikeln. Weiterhin wechselt ΔS^\ddagger bei einer Clustergröße von etwa 5,5 nm das Vorzeichen. Für kleinere Partikel scheint sich ein stärker geordneter Übergangszustand einzustellen, während große Partikel eher einen locker gebundenen Übergangszustand bilden. Die genaue Form des Übergangszustandes lässt sich in dieser Arbeit nicht klären. Die vorgestellten Überlegungen liefern allerdings einen Ansatz für eine detaillierte Beschreibung der Aktivierungsentropie oder auch weiterführende theoretische Überlegungen.

Aus den r-RHEED-Experimenten ergibt sich bis zu einer Clustergröße von etwa 10 nm ein qualitativ gleiches Verhalten der Aktivierungsenergie E_a und des präexponentiellen Faktors A (über die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger) für die Reaktionen der beiden Cobaltoxide. Größere Partikel zeigen hingegen einen komplett unterschiedlichen Verlauf von E_a und A für die Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion. Die detaillierte Clustermorphologie sowie das Zusammenspiel von bevorzugten Transportwegen und effektiven Oberflächen führt dazu, dass die Oxidationskinetik durch das Partikeläußere bestimmt wird, während bei der Reduktion vor allem die innere Clustermorphologie entscheidend ist. Solch ein völlig verschiedenes Verhalten von E_a und A bei zwei unterschiedlichen Reaktionen lässt sich für ein spezifisches Material nicht einfach durch eine Änderung des Partikeldurchmessers erreichen. Damit zeigen diese Ergebnisse einen möglichen neuen Weg zu einer verbesserten Selektivität von Katalysatoren auf, indem neben der Partikelgröße auch die Partikelmorphologie präzise gewählt wird.

VERGLEICHENDE DISKUSSION DER EXPERIMENTELLEN TECHNIKEN

Ergänzend zur ausführlichen Diskussion der Einzelergebnisse jeweils am Ende der vorherigen Kapitel sollen hier vor allem die eingesetzten experimentellen Techniken vergleichend diskutiert werden. Weiterhin erfolgt eine kurze Einordnung der erzielten Ergebnisse in Bezug auf eine mögliche Anwendung der Co-Cluster als Katalysator chemischer Reaktionen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das RHEED-System so umgerüstet, dass Strukturen von Nanopartikeln unter reaktiven Bedingungen verfolgt werden können. So kann neben der Bestimmung des Temperaturbereichs auch die der Reaktionskinetik von Clustern erfolgen. Damit stellt das r-RHEED eine interessante Alternative zu den üblichen Methoden zur Bestimmung von Aktivierungsenergien von Nanopartikeln dar, die in indirekte und direkte Techniken unterteilt werden können. Indirekte Methoden wie die Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) oder die Thermogravimetrie (TGA) messen den Wasserstoffverbrauch bzw. die Gewichtsänderung der Probe während einer Reaktion. Um die erhaltenen Resultate richtig zu interpretieren, ist in beiden Fällen die Kenntnis der Reaktionsprodukte erforderlich. So sorgte beispielsweise die Reduktion von Co_3O_4 zu Co lange Zeit für eine kontroverse Diskussion in der Literatur, bevor Lin et al. 2004 den zweistufigen Prozess $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$, ähnlich der Oxidation, bestätigen konnte [135]. Außerdem benötigen beide Verfahren eine relativ große Materialmenge, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Für magnetische Proben lässt sich das „vibrating-sample magnetometer“ einsetzen, welches den Übergang von der ferromagnetischen in eine antiferromagnetische Phase nutzt und die magnetische Suszeptibilität misst [175]. Auch hier ist die Kenntnis der Reaktionsprodukte für die Auswertung erforderlich. Dem gegenüber basieren direkte Methoden hauptsächlich auf Röntgenstrahlung wie der Röntgenbeugung [176] und der zeitaufgelösten Röntgen-Absorptions-Spektroskopie [177, 178] (Zeitauflösung in der Größenordnung von Millisekunden). In beiden Fällen lassen sich die Reaktionen von Nanopartikeln durch Aufnahme von Beugungsbildern bzw. Absorptionsspektren unter reaktiven Bedingungen verfolgen. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung kommen in der Regel Synchrotronquellen zum Einsatz. Die erhaltenen Beugungsbilder oder Spektren lassen sich mit Referenzen vergleichen und ermöglichen so eine Zuordnung der beteiligten Phasen und daraus eine Ableitung der Reaktionskinetik.

Vergleichbar mit diesen Experimenten stellt das r-RHEED ebenfalls eine direkte Methode zur Bestimmung der Reaktionskinetik dar. So lassen sich die Struktur der Nanopartikel über die RHEED-Aufnahmen zuordnen und ihre Änderung für ver-

schiedene Gasdrücke und Temperaturen verfolgen. Da RHEED auf der Elektronenbeugung beruht und die zu untersuchenden Objekte einen, verglichen mit Röntgenstrahlung, hohen Wirkungsquerschnitt für Elektronen aufweisen, können nur Partikel mit Durchmessern von wenigen zehn Nanometern untersucht werden. Auch sind in diesem Größenbereich keine Referenzproben verfügbar, die eine Zuordnung der RHEED-Intensitätsprofile erleichtern würden. Daher erfolgt eine Identifikation der beobachteten reinen Strukturen durch den Vergleich mit errechneten Intensitätsprofilen aus der Pulverdiffraktometrie.

Ebenso wie die röntgenbasierten Methoden bietet das r-RHEED die Möglichkeit der *in-situ*-Untersuchung von deponierten Clustern unter kontrollierten Bedingungen. Dies ist besonders für Metallcluster interessant, da diese schnell eine Oxidschicht an der Partikeloberfläche ausbilden, die hinderlich auf die folgenden Reaktionsexperimente wirken kann. Der entscheidende Vorteil des r-RHEED-Systems gegenüber den anderen Methoden ist der vergleichsweise geringe apparative Aufwand (siehe Kapitel 3.1) und die hohe Verfügbarkeit als Laborexperiment. Insgesamt stellt das vorgestellte r-RHEED-System eine interessante Ergänzung der bestehenden Methoden zur Untersuchung von Nanopartikeln in reaktiven Atmosphären dar und eignet sich besonders für die Kombination mit Clusterquellen.

Als Ergebnis der r-RHEED-Untersuchungen an den Cobaltoxid-Nanopartikeln in Kapitel 6 stellt sich neben der reinen Partikelgröße die detaillierte Clustermorphologie als entscheidender Faktor beim Verständnis von Clustereigenschaften unter reaktiven Bedingungen heraus. Da Cobalt und seine Oxide bei zahlreichen Reaktionen als Katalysator zum Einsatz kommen, sollte dieses Erkenntnis bei der Vielzahl der beobachteten Phänomene unbedingt Berücksichtigung finden. Ein direktes Beispiel für den Einsatz von Clustern, bestehend aus mehreren Subkristalliten, könnte das Fischer-Tropsch-Verfahren sein. Hier bedürfen die Nanopartikel nach einer gewissen Einsatzzeit einer Regeneration hauptsächlich durch Reduktion [179]. Ein möglicher Effekt, der zu einer verminderten katalytischen Effizienz führt, ist ihre Oxidation [180, 181]. Würden nun die in dieser Arbeit beobachteten multikristallinen Cluster zum Einsatz kommen, könnte man eventuell von der beobachteten hohen Aktivierungsenergie bei der Oxidation (Stabilität während Katalyse) und der deutlich niedrigeren Aktivierungsenergie bei der Reduktion (einfachere Reaktivierung) profitieren. Anzumerken ist allerdings, dass das Fischer-Tropsch-Verfahren metallische Co-Katalysatoren nutzt, die Ergebnisse hier aber für die Reaktion von CoO zu Co_3O_4 und zurück erhalten wurden. Eine Erweiterung auf metallische Co-Partikel scheint daher ein vielversprechender Ansatz für weiterführende Experimente.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Struktur, Morphologie und Aktivierungsenergie deponierter Cobalt-Nanopartikel in reaktiven Atmosphären. Hierzu wurde neben den Experimenten am Synchrotron ein eigener Aufbau entwickelt und eingesetzt, um Reaktionen von *in-situ* deponierten Nanopartikeln zu verfolgen. Dieses Kapitel fasst die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Dissertation noch einmal zusammen, bevor zum Abschluss ein Ausblick auf mögliche zukünftige Fragestellungen erfolgt. Für eine ausführliche Diskussion und Zusammenfassung der einzelnen Themengebiete sei auf die jeweiligen Abschnitte am Ende der entsprechenden Kapitel verwiesen (siehe Kapitel 4.4, 5.5 und 6.4).

Im Rahmen einer internationalen Kollaboration mit den Gruppen von Stefan Vajda (Argonne National Laboratory, USA) und Peter Lievens (KU Leuven, Belgien) sowie Marga-Martina Pohl (LIKAT, Rostock) wurden Nanopartikel mit einer Größe von 1,4 nm bis 22 nm unter den Bedingungen der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan untersucht (siehe Kapitel 4). Vor und nach den kombinierten GIXANES/GISAXS/TPRx-Messungen am Synchrotron (APS, USA) erfolgten TEM-Untersuchungen zur Aufklärung der Clustermorphologie. Als Substrate kamen für diese Studien Al_2O_3 - und UNCD-beschichtete Si-Oberflächen zum Einsatz. Hierbei ergeben sich im Wesentlichen zwei Größenbereiche, in denen die Nanopartikel ein unterschiedliches Verhalten in ihrem Oxidationszustand bzw. ihrer Zusammensetzung und der Morphologie zeigen. Während kleine und mittlere Cluster bis zu einem Durchmesser von etwa 7 nm bereits vor den TPRx-Experimenten oxidiert sind und kein metallisches Cobalt mehr aufweisen, zeigen die größeren Partikel einen metallischen Cobalt-Kern umgeben von einer Cobaltoxid-Hülle. Unter den Reaktionsbedingungen der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan erweist sich CoO als stabiles und dominierendes Oxid für die kleinen und mittleren Partikel. Bei den großen Clustern erfolgt hingegen eine Oxidation des Kern- und Hüllenmaterials in der Folge $\text{Co} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$. Dabei ist neben der reinen Oxidationsreaktion auch eine deutliche Änderung der Clustermorphologie in TEM und GISAXS zu beobachten. So formen sich aufgrund des „nanoscale“-Kirkendall-Effektes hohle Cluster, die einen Innendurchmesser in der Größe des metallischen Co-Kerns und einen deutlich größeren Außendurchmesser im Vergleich mit den Partikeln zu Beginn des Experiments aufweisen. Insbesondere bei diesen großen Partikeln tritt zusätzlich eine deutliche Abhängigkeit vom verwendeten Substrat auf. So sind die beobachteten Reaktionstemperaturen bei den Clustern auf UNCD höher und der CoO-Anteil ist zum Ende des TPRx-Experiments größer. Auch der Kirkendall-

Effekt ist auf den beiden Substraten unterschiedlich stark ausgeprägt. Während auf dem Al_2O_3 -Film eine isotrope Form dieses Effekts mit einer geringen Vergrößerung des Partikeldurchmessers zu beobachten ist, zeigt sich auf dem UNCD-Substrat eine deutliche laterale Vergrößerung der Cluster in GISAXS und TEM. Dieses Verhalten wird durch den eingeführten anisotropen Kirkendall-Effekt erklärt, bei dem eine Diffusion entlang der Substratoberfläche bevorzugt stattfindet und sich so eine flache ringförmige Struktur um den eigentlichen Partikel bildet. Insgesamt ist mit dieser Kollaboration ein umfassendes Bild von Struktur- und Morphologieänderungen der Co-Cluster unter den Bedingungen der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan entstanden.

Der zweite Teil der Arbeit (Kapitel 5) beschäftigt sich mit der initialen Oxidation von *in-situ* deponierten Cobalt-Clustern über CoO zu Co_3O_4 in einer Sauerstoffatmosphäre und der anschließenden reversiblen Reduktions- und Oxidationsreaktion zwischen den beiden Cobaltoxiden (Co_3O_4 und CoO) im r-RHEED. Hierbei erfolgt insbesondere eine Diskussion der gemessenen Übergangstemperaturen in den einzelnen Reaktionen für Cluster mit einer Größe zwischen 6 nm und 18 nm. Neben diesen temperaturabhängigen Experimenten wird außerdem die Druckabhängigkeit der reversiblen Reaktion der beiden Cobaltoxide betrachtet. So lässt sich für die Oxidationsreaktion ein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit v und dem Sauerstoffdruck p_{O_2} feststellen. Für die Reduktion ergibt sich hingegen eine Abhängigkeit in der Form $v \propto p_{\text{H}_2}^{0,66 \pm 0,04}$, was die unterschiedlichen Mechanismen der beiden Reaktionen widerspiegelt.

Ausgehend von den ersten r-RHEED-Untersuchungen beschäftigt sich der letzte Abschnitt dieser Arbeit (Kapitel 6) mit der Reaktionskinetik der reversiblen Umwandlungsreaktion der beiden Cobaltoxide (Co_3O_4 und CoO). Hierzu erfolgt die Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergie E_a und des präexponentiellen Faktors A für die Oxidations- und Reduktionsreaktion in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Für die beide Reaktionen ist bis zu einer Clustergröße von etwa 10 nm qualitativ der gleiche Verlauf von E_a und A festzustellen. So werden für größere Cluster steigende Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die 18 nm Cluster ein komplett anderes Verhalten. Während bei der Oxidation sowohl E_a als auch A signifikant höhere Werte annehmen als erwartet, sind bei der Reduktion derselben Partikel deutlich kleinere Werte zu verzeichnen. Mithilfe von TEM und RHEED kann dieses Verhalten mit der detaillierten Clustermorphologie erklärt werden. So liegen die kleinen 6 nm und 10 nm Partikel als Einkristalle vor, während die großen 18 nm Cluster aus vielen kleinen Subkristalliten bestehen. Die beobachteten E_a werden unter Kenntnis dieser Morphologie und Beachtung der unterschiedlichen Reaktionsmechanismen diskutiert und eine qualitative Erklärung für die gefundenen Abhängigkeiten vorgeschlagen. Diese basiert im Wesentlichen auf der stark unterschiedlichen Diffusivität der Reaktionsgase Wasserstoff und Sauerstoff.

Für die multikristallinen Partikel hat dies zur Folge, dass bei der Reduktion die innere Clustermorphologie entscheidend ist, während die Oxidationskinetik hauptsächlich über das Partikeläußere bestimmt wird und sogar höhere Aktivierungsenergien als bei kompakten Clustern gleicher Größe zu beobachten sind.

Insgesamt hat diese Arbeit dazu beigetragen, ein umfangreiches Bild von deponierten Cobalt-Nanopartikeln auf verschiedenen Oberflächen unter reaktiven Bedingungen zu erstellen. So konnte mit dem r-RHEED ein System zur Bestimmung von Reaktionsparametern deponierter Nanopartikel entwickelt und erfolgreich angewendet werden. Die vorgestellten Ergebnisse belegen, dass bei Reaktionen von Clustern nicht nur die Partikelgröße, sondern auch die detaillierte Partikelmorphologie Berücksichtigung finden muss.

Interessante Kandidaten für zukünftige Experimente wären neben Cobalt- vor allem Silber- oder Titan-Cluster. Beide zeigen ausgeprägte katalytische Eigenschaften [84, 173, 182] und wurden bereits mit der Magnetron-Sputter-Clusterquelle hergestellt. Außerdem könnten die eingesetzten Gase von Sauerstoff und Wasserstoff auf katalytische Gasmischungen, wie sie z.B. in den TPRx-Messungen zum Einsatz kamen, umgestellt werden, um so Aussagen über das Verhalten der Nanopartikel unter katalytischen Reaktionsbedingungen zu gewinnen. Ausgehend davon, kann eine Analyse der Reaktionsprodukte Aufschluss über die katalytische Aktivität der deponierten Cluster liefern. Hierbei ist anzumerken, dass aufgrund der geringen Probengröße und Belegung nur wenige Reaktionsprodukte im Vergleich mit der eingeleiteten Gasatmosphäre entstehen. Eine mögliche Realisierung dieser Messungen würde zumindest das Absaugen der Reaktionsprodukte direkt an der Clusterprobe, wie in [183, 184] gezeigt, erfordern. Der experimentelle Aufwand hierfür ist nicht zu unterschätzen, könnte allerdings der Grundstein für ein System zur Analyse von *in-situ* deponierten Nanopartikeln unter katalytischen Bedingungen sein.

Einen weiteren vielversprechenden Ansatzpunkt stellt die Nutzung der SiO_2 -TEM-Netzchen dar. Wird hier eine dickere Membran gewählt, lassen sich am selben System r-RHEED- und TEM-Untersuchungen durchführen. So könnte man beispielsweise zunächst Aktivierungsenergien im r-RHEED bestimmen und anschließend einzelne Cluster im TEM abbilden. Ein meist umständlicher Vergleich mit TEM-Referenzproben würde somit entfallen und die Stärken zweier unterschiedlicher Methoden (Abbildung Einzelcluster in TEM; Mittelung über $> 10^7$ Teilchen in RHEED) kombiniert.

Aus diesen Überlegungen wird klar, dass RHEED – obwohl fast 90 Jahre alt – beachtliches Potenzial für die Untersuchung von Nanosystemen in reaktiven Umgebungen bietet.

ANHANG

A.1 KRISTALLSTRUKTUREN VON METALLISCHEM COBALT UND COBALTOXIDEN

Im Rahmen dieser Arbeit werden mit GIXANES und RHEED neben metallischem Cobalt auch verschiedene Cobaltoxide beobachtet. Hier unterscheidet man zwischen Cobalt(II)-oxid (CoO) und Cobalt(II,III)-oxid (Co_3O_4) [185]. Während für die Identifikation der verschiedenen Phasen in GIXANES Referenzspektren bekannter Proben aufgenommen werden, beruht die Auswertung in RHEED auf der Identifikation der Kristallstruktur der einzelnen Substanzen. Die Bildentstehung in RHEED geschieht hier analog zur Pulverdiffraktometrie und die Position der Beugungsringe lässt sich mithilfe der Bragg-Bedingung (2.1) bestimmen (siehe Kapitel 2.1.3). Die Berechnung der relativen Intensitäten der Beugungsringe erfolgt mit der Software *PowderCell* 2.3 [31, 32] und $\lambda = 0,07 \text{ \AA}$ (de Broglie-Wellenlänge der Elektronen bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV). Im Folgenden werden die einzelnen Cobalt-Strukturen kurz vorgestellt und die erwarteten Reflexe und relativen Reflexintensitäten in Tabellenform dargestellt.

A.1.1 Co (Cobalt)

Cobalt ist ein ferromagnetisches Übergangsmetall und tritt als Festkörper in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) auf. Bei Nanopartikeln bis zu einem Durchmesser von etwa 30 nm liegt es allerdings vorwiegend in der fcc-Struktur vor [104]. In den folgenden Tabellen ist zuerst die fcc- und dann die hcp-Struktur beschrieben.

Strukturdaten Co (fcc)
 Kristallstruktur: fcc (face-centered cubic)
 Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
 Gitterkonstante: $a = 3,5447 \text{ \AA}$ [186]

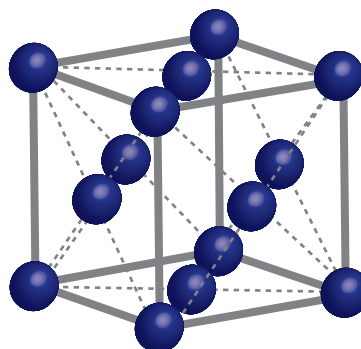


Abbildung A.1: fcc-Struktur des metallischen Cobalts.

Reflex	d in Å	$\frac{2\pi}{d}$ in Å ⁻¹	I _{rel} in %
111	2,0465	3,070	100,0
200	1,7724	3,545	49,2
220	1,2532	5,014	31,8
311	1,0688	5,879	35,7
222	1,0233	6,140	10,1
400	0,8862	7,090	4,4
331	0,8132	7,726	12,54
420	0,7926	7,927	11,35

Tabelle A.1: Erwartete Reflexe der fcc-Co-Struktur bei der Pulverdiffraktometrie.

Strukturdaten Co (hcp)

Kristallstruktur: hcp (hexagonal closed-packed)

Raumgruppe: P6₃/mmc (Nr. 194)

Gitterkonstanten: a = b = 2,5071 pm;

c = 4,0695 pm [187]

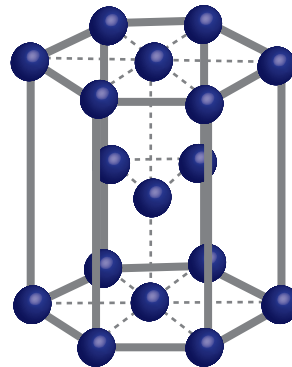


Abbildung A.2: hcp-Struktur des metallischen Cobalts.

Reflex	d in Å	$\frac{2\pi}{d}$ in Å ⁻¹	I _{rel} in %
100	2,1712	2,894	100,0
002	2,0348	3,088	27,76
101	1,9156	3,280	0,0
102	1,4847	4,232	63,7
110	1,2536	5,012	18,0
103	1,1504	5,462	0,0
200	1,0856	5,788	10,69
112	1,0673	5,887	20,1

Tabelle A.2: Erwartete Reflexe der hcp-Co-Struktur bei der Pulverdiffraktometrie.

A.1.2 CoO (Cobalt(II)-oxid)

Cobalt(II)-oxid oder Cobaltmonoxid ist eines der Oxide des Cobalts. Es entsteht, wenn metallisches Cobalt an Luft erhitzt wird. Als Kristallstruktur liegt hier eine Natriumchlorid-Struktur vor. Hierbei sind Co(II)- und O(-II)- Ionen jeweils auf versetzten fcc-Gittern angeordnet. In der Pulverdiffraktometrie sind die in Tabelle A.3 aufgelisteten Beugungsreflexe zu erwarten.

Strukturdaten CoO

Kristallstruktur: NaCl-Struktur

Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)

Gitterkonstante: $a = 4,2615 \text{ \AA}$ [188]

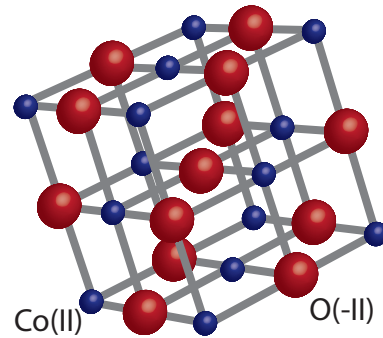


Abbildung A.3: NaCl-Struktur des CoO.
Nach [187]

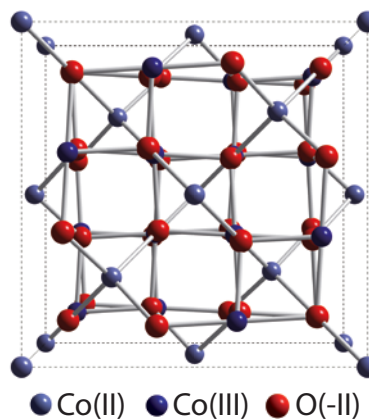
Reflex	d in \AA	$\frac{2\pi}{d}$ in \AA^{-1}	I_{rel} in %
111	2,4604	2,554	67,9
200	2,1308	2,949	100,0
220	1,5067	4,170	66,8
311	1,2849	4,890	33,0
222	1,2302	5,107	21,8
400	1,0654	5,898	9,5
331	0,9777	6,427	12,7
420	0,9529	6,594	24,8
422	0,8699	7,223	17,4
511	0,8201	7,661	6,5
333	0,8201	7,661	2,15
440	0,7533	8,341	5,0
531	0,7203	8,723	7,75

Tabelle A.3: Erwartete Reflexe der CoO-Struktur bei der Pulverdiffraktometrie.

A.1.3 Co_3O_4 (Cobalt(II,III)-oxid)

Cobalt(II,III)-oxid ist ebenfalls ein Oxid des Cobalts, welches durch weiteres Erhitzen von CoO an Luft entsteht. Es kristallisiert in der Spinellstruktur wobei zwei- und dreiwertige Cobalt-Ionen auftreten (Co(II) und Co(III)). Die Sauerstoff-Ionen O(-II) bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der ein Achtel aller Tetraederlücken mit Co(II)- und die Hälfte der Oktaederlücken mit Co(III)-Ionen besetzt ist. Für diese Struktur sind die erwarteten Reflexe bei der Pulverdiffraktometrie in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Strukturdaten Co_3O_4
 Kristallstruktur: Spinellstruktur
 Raumgruppe: $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 227)
 Gitterkonstante: $a = 8,0841 \text{ \AA}$ [190]

Abbildung A.4: Spinellstruktur des Co_3O_4 . [189]

Reflex	d in \AA	$\frac{2\pi}{d}$ in \AA^{-1}	I_{rel} in %
111	4,6673	1,346	0,0
220	2,8581	2,198	36,5
311	2,4374	2,578	100,0
222	2,3337	2,692	90,7
400	2,0210	3,109	16,1
331	1,8546	3,388	0,1
422	1,6501	3,808	15,6
511	1,5558	4,039	28,6
333	1,5558	4,039	9,5
440	1,4291	4,397	58,0
620	1,2782	4,916	6,7
533	1,2328	5,097	13,4
622	1,2187	5,156	33,9
731	1,0525	5,970	3,2

800	1,0105	6,218	8,2
751	0,9335	6,731	9,8
931	0,8474	7,415	6,7
844	0,8251	7,615	15,0
862	0,7927	7,926	2,3
951	0,7815	8,040	4,9

Tabelle A.4: Erwartete Reflexe der Co_3O_4 -Struktur bei der Pulverdiffraktometrie.

A.2 ZUSÄTZLICHE GIXANES- UND GISAXS-DATEN

Im Rahmen der Untersuchung von strukturellen und morphologischen Änderungen deponierter Cobalt-Cluster unter katalytischen Reaktionsbedingungen in Kapitel 4 werden Nanopartikel von 1,4 nm bis 22 nm auf zwei Substraten (Al_2O_3 und UNCD) mit einer Vielzahl von Methoden untersucht. Um eine bessere Übersicht zu bewahren, werden einige experimentelle Ergebnisse der mittleren und kleinen Cluster, die nicht unmittelbar zum Verständnis der Beobachtungen beitragen, diese aber bestätigen oder unterstützen, hier im Anhang vorgestellt. Im Folgenden sollen die GISAXS-, GIXANES- und TEM-Messungen sowie die Laser-Verdampfungsquelle der Gruppe von Peter Lievens (KU Leuven, Belgien) mit Bezug zu Kapitel 4 kurz beschrieben werden.

A.2.1 Mittelgroße Cluster

In Abbildung 4.11 in Kapitel 4.2 sind TEM-Aufnahmen von mittelgroßen Clustern der Probe M1 auf Al_2O_3 vor und nach dem TPRx-Experiment zu sehen. Dabei kann keine signifikante Änderung des mittleren Partikeldurchmessers festgestellt werden. Zusätzlich zu den TEM-Aufnahmen werden in Abbildung A.5 horizontale GISAXS-Schnitte

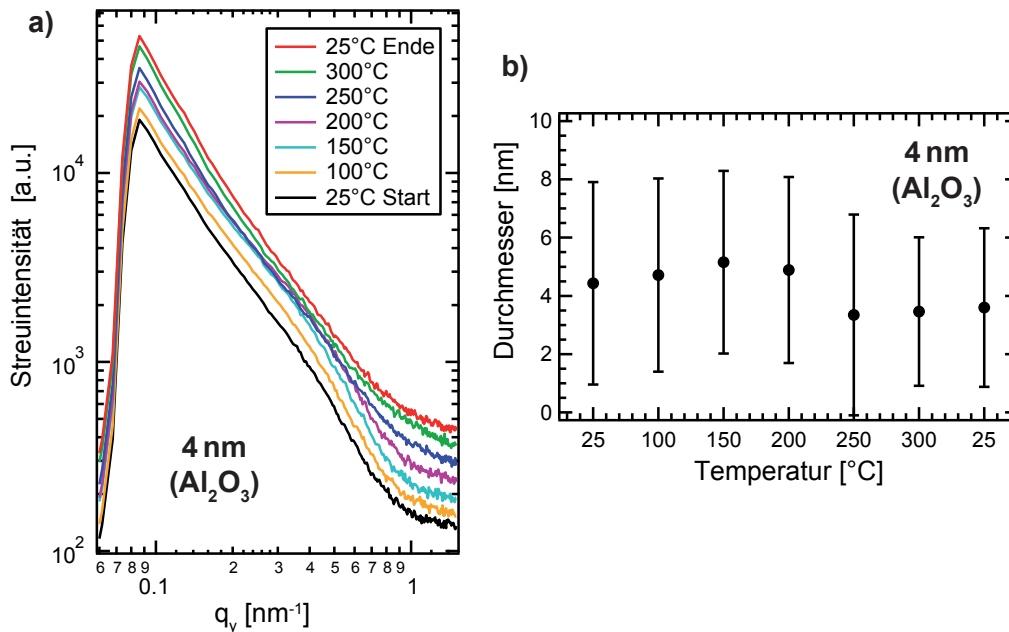


Abbildung A.5: GISAXS-Profil einer vergleichbaren Probe zu M1 (Substrat Al_2O_3 , selbe Depositionsbedingungen). Die horizontalen Schnitte (a) aus den GISAXS-Bildern sind für die verschiedenen Temperaturen vertikal versetzt gezeigt. Der Verlauf der Clustergröße (b) zeigt kaum Änderungen während des TPRx-Experiments und bestätigt die TEM-Messungen (siehe Abbildung 4.11). Als Fehlerbalken sind jeweils die Breiten der ermittelten Größenverteilung angegeben. Veröffentlicht in [100, SB-1]

einer zu M1 vergleichbaren Probe (identische Depositionsbedingungen, Al_2O_3 -Substrat) ausgewertet. Im Fit der horizontalen Größenverteilung für jeden Temperaturschritt im TPRx-Experiment (b) ist kaum eine Änderung zu erkennen. Die in TEM erhaltenen Resultate lassen sich somit durch GISAXS bestätigen.

Die mittleren Cluster auf Al_2O_3 sind bereits nach dem Transport an Luft vollständig durchoxidiert, sodass kein metallisches Cobalt mehr vorhanden ist. Während des TPRx-Experiments unter reaktiven Bedingungen zeigen sie kaum Veränderungen in ihrer Zusammensetzung, was auf einen sehr stabilen Oxidationszustand dieser Partikel hindeutet (siehe Abbildung 4.12). In Abbildung A.6 werden die *in-situ*-GIXANES-Spektren für mittelgroße Cluster auf UNCD (M2, $d_i = 1,4 \text{ nm}$) abgebildet. Unter reaktiven Bedingungen ändert sich die Zusammensetzung kaum. Vor dem TPRx-Experiment bestehen die Cluster, ähnlich wie bei der Probe M1 auf Al_2O_3 , aus CoO und Co_3O_4 ; elementares Cobalt ist nicht nachweisbar. Während der Behandlung unter reaktiven Bedingungen wird nur ein kleiner Teil (etwa 10%) des anfänglichen CoO in Co_3O_4 umgewandelt. Die mittlere Oxidationszahl ändert sich kaum und liegt zum Ende bei etwa 2,3; wobei die Partikel zu 50% aus CoO und 50% Co_3O_4 bestehen. Insgesamt fällt der Anteil von CoO auf diesem Substrat kleiner aus als auf Al_2O_3 (50% auf UNCD (M2), verglichen mit 75% auf Al_2O_3 (M1)). Die beobachtete Stabilität des Oxidationszustandes bei diesen mittelgroßen Partikeln ist allerdings für beide Substrate gegeben.

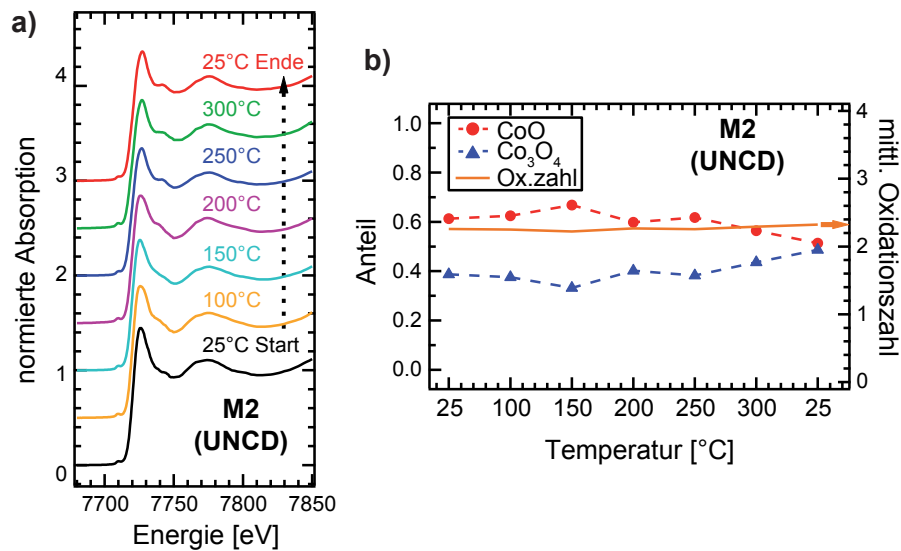


Abbildung A.6: *In-situ*-GIXANES-Messungen an mittelgroßen Clustern auf UNCD (M2, $d_i = 4 \text{ nm}$). Die normierten Spektren in (a) werden zur besseren Vergleichbarkeit vertikal versetzt dargestellt und zeigen kaum Änderungen während des TPRx-Experiments. In der hieraus erhaltenen Clusterzusammensetzung (b) sind nur CoO (rote Kreise) und Co_3O_4 (blaue Dreiecke) zu finden. Die mittlere Oxidationszahl (orange Linie) ändert sich im Verlauf des Experiments kaum und weist auf CoO und Co_3O_4 als stabile Phasen hin. Veröffentlicht in [100, SB-1]

A.2.2 Kleine Cluster

Zusätzlich zu den bisher untersuchten großen und mittelgroßen Clustern werden nun kleine Partikel mit einer Größe von 2 nm (S₁ und S₂) sowie 1,4 nm (S₃) näher betrachtet. Die Erzeugung dieser Clustergrößen mit der notwendigen hohen Belegung ist mit der bisher verwendeten ACIS-Clusterquelle (siehe Kapitel 3.2.1) schwierig. Aus diesem Grund wird für die Proben S₁, S₂ und S₃ eine Laser-Verdampfungsquelle der Gruppe von Peter Lievens (KU Leuven, Belgien) verwendet [110] und soll im Folgenden kurz beschrieben werden. Die Clusterquelle ist in ein UHV-System zur Deposition von Nanopartikeln integriert [191] und nutzt zwei gepulste Nd:YAG-Laser¹ ($\lambda = 532$ nm, $f = 10$ Hz), um das Material vom hochreinen Cobalt-Target abzutragen. Ein mit den Lasern synchronisierter Gaspuls, bestehend aus Helium, wird in die Quellenkammer eingelassen, um das von der Targetoberfläche abgetragene Material zu kühlen, sodass die Clusternukleation einsetzt. Das Gemisch aus Gas, Atomen und Clustern expandiert durch eine konische Düse ins Vakuum, wodurch das Clusterwachstum beendet wird. Weitere Blenden und differentielle Pumpstufen erzeugen einen kollimierten Clusterstrahl. Die Massenverteilung der produzierten und deponierten Cluster kann mit einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer gemessen werden [191]. Da man sowohl die positiven als auch neutralen Cluster zur Deposition nutzt, kommt ein F₂-Excimer-Laser (7,9 eV) zum Einsatz, um die letzteren für den Nachweis im Spektrometer zu ionisieren. Aus den gemessenen Massenspektren während der Deposition lässt sich der Clusterdurchmesser unter Annahme der Festkörperdichte von Cobalt und einer kugelförmigen Partikelgeometrie berechnen. Die so erhaltenen Größenverteilungen sind in Abbildung A.7 für die Depositionen der Proben S₁ und S₂ in (a) sowie S₃ in (b) gezeigt. Die Partikel haben einen mittleren Durchmesser von 2 nm bzw. 1,4 nm. Wie bei der ACIS werden auch diese Cluster unter „soft-landing“-Bedingungen bei

¹ Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser

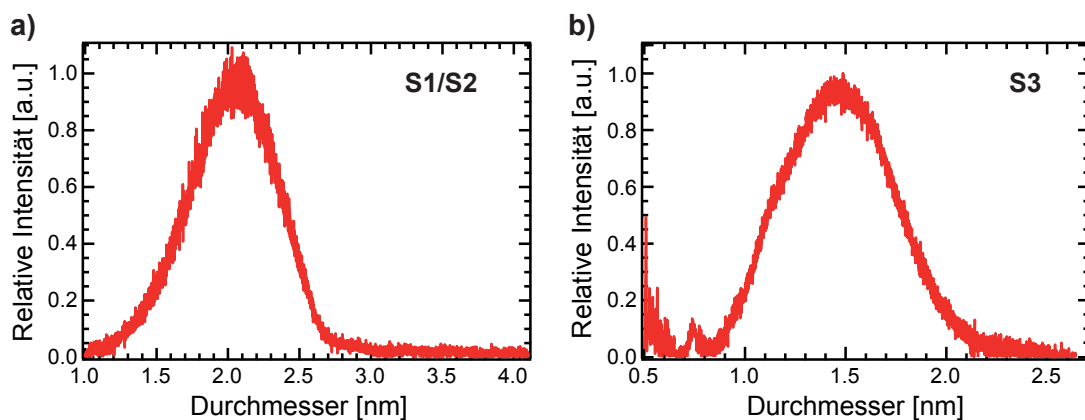


Abbildung A.7: Größenverteilung mit der Laser-Verdampfungsquelle produzierter Cobalt-Cluster: (a) S₁/S₂ ($d_i = 2$ nm) und (b) S₃ ($d_i = 1,4$ nm). Veröffentlicht in [100, SB-1]

Energien < 1 eV/Atom deponiert. Hierdurch wird einer Deformation der Cluster und der Beschädigung des Substrats während der Deposition vorgebeugt.

Für die kleinen Partikel zeigt Abbildung 4.13, dass diese im Falle des Al_2O_3 -Substrates (Probe S1) zur Umstrukturierung oder zum Zerfall in Einzelatome oder kleinere Aggregate neigen (nach Luftkontakt bei Raumtemperatur). In Abbildung A.8 werden nun zwei größere STEM-HAADF-Aufnahmen der Proben S1 (a) und S2 (b) verglichen. Auch hier lassen sich auf dem Al_2O_3 -Substrat kompakte und fragmentierte Partikel beobachten, während die Cluster auf dem Kohlenstoff-Netzchen kompakter erscheinen. Zusammen mit Abbildung 4.13 belegen diese Bilder die statistische Signifikanz der beschriebenen Beobachtungen. Eine mögliche Ursache für den teilweisen Zerfall dieser Partikel könnte eine ungleichmäßige Al_2O_3 -Schicht auf den TEM-Netzchen sein, wie sie in Kapitel 4.3 näher diskutiert wird.

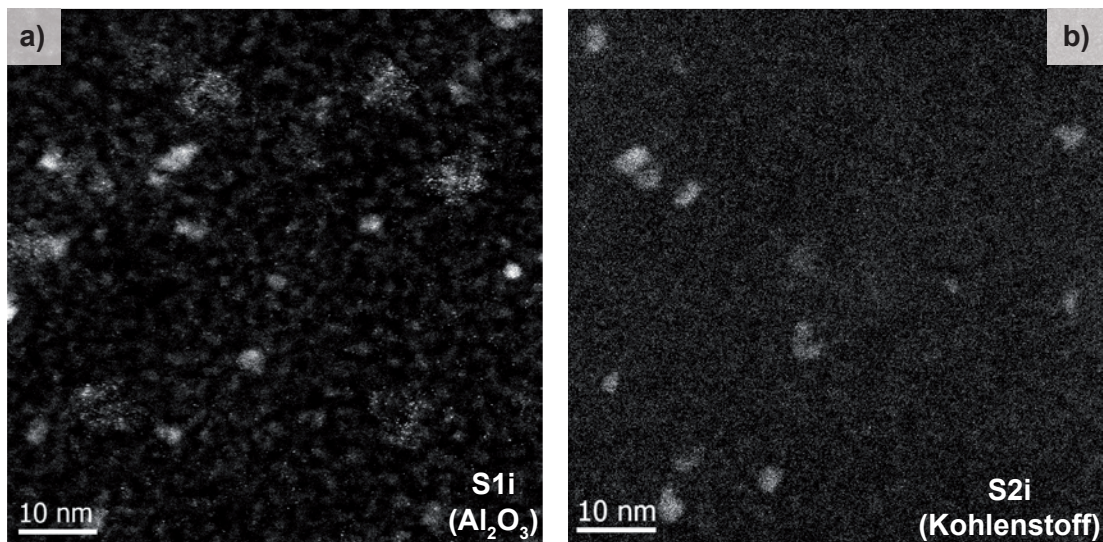


Abbildung A.8: STEM-HAADF-Aufnahmen kleiner Cluster auf Al_2O_3 (S1i, $d_i = 2$ nm) in (a) und Kohlenstoff (S2i, $d_i = 2$ nm) in (b) nach der Deposition. Auch auf diesen großskaligen Bildern erscheinen die Partikel auf Kohlenstoff kompakter, während auf Al_2O_3 eine Vielzahl von Partikeln in kleinere Aggregate oder einzelne Atome zerfallen ist. Veröffentlicht in [100, SB-1]

In den *in-situ*-GIXANES-Messungen unter den katalytischen Reaktionsbedingungen der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan zeigen die kleinen Partikel ein ähnliches Verhalten wie die mittelgroßen Cluster (vgl. Abbildung 4.12 und 4.14). In Abbildung A.9 ist nun der Verlauf der Partikelzusammensetzung für die 1,4 nm Cluster der Probe S3 zu sehen. Auch hier erweist sich die CoO-Phase als besonders stabil und diese Partikel haben mit 80% den bisher höchsten CoO-Anteil nach dem TPRx-Experiment. Die mittlere Oxidationszahl bleibt nahezu konstant bei etwa 2,15.

Die in Abbildung A.10 dargestellten GISAXS-Schnitte für die Proben S1 und S3 zeigen während des TPRx-Experiments keine Änderungen der Partikelmorphologie. Auch ein Sintern unter den reaktiven Bedingungen lässt sich damit ausschließen.

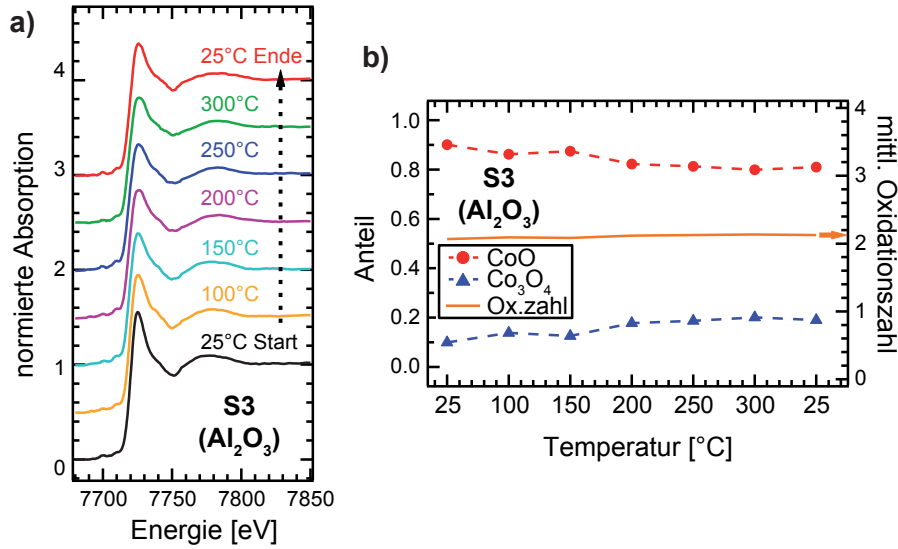


Abbildung A.9: *In-situ*-GIXANES-Messungen an kleinen Clustern auf Al₂O₃ (S₃, $d_i = 1,4$ nm). Die normierten Spektren in (a) während des TPRx-Experiments sind zur besseren Vergleichbarkeit vertikal versetzt dargestellt und zeigen kaum Änderungen. In der hieraus erhaltenen Clusterzusammensetzung (b) sind nur CoO (rote Kreise) und Co₃O₄ (blaue Dreiecke) zu finden (vgl. Abbildung 4.1 und 4.2). Die mittlere Oxidationszahl (orange Linie) ändert sich kaum und weist auf CoO als stabile dominierende Phase hin. Veröffentlicht in [100, SB-1]

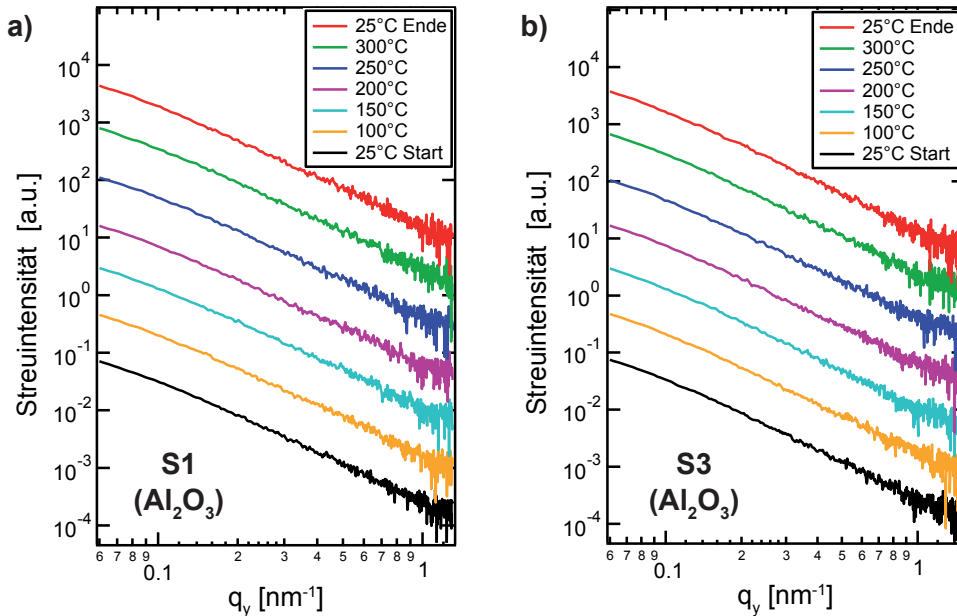


Abbildung A.10: *In-situ*-GISAXS-Schnitte kleiner Cluster auf Al₂O₃; S₁ ($d_i = 2$ nm) in (a) und S₃ ($d_i = 1,4$ nm) in (b). Zur besseren Vergleichbarkeit sind die GISAXS-Profilen bei den verschiedenen Temperaturen vertikal versetzt dargestellt. In beiden Fällen sind keine Änderungen in den Schnitten erkennbar, sodass man von einer stabilen Clustermorphologie während der TPRx-Experimente ausgehen kann. Veröffentlicht in [100, SB-1]

A.3 TEMPERATUR EINER DÜNNEN SILIZIUMDIOXID-MEMBRAN

Zur Untersuchung der Morphologie deponierter Cobalt-Cluster nach der Oxidation und Reduktion in den r-RHEED-Experimenten werden im Rahmen dieser Arbeit Proben zur Charakterisierung mittels TEM hergestellt. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit dem im RHEED untersuchten System Cobalt auf nativ oxidiertem Si(111) (Kapitel 5 und 6) zu gewährleisten, dienen hier TEM-SiO₂-Trägermembrane, vertrieben durch die Firma PLANO, als Substrat. Eine optische Mikroskopieaufnahme dieser TEM-Netzchen ist in Abbildung A.11a zu sehen. Sie bestehen aus einem Siliziumnitrid-Rahmen (grüner oberer Rand in Abbildung A.11a), in dessen Mitte 24 Felder mit einem etwa 8 nm dicken SiO₂-Film überspannt sind. Die angegebene Fenstergröße beträgt $70 \times 70 \mu\text{m}^2$.

Der große Vorteil dieser TEM-Netzchen besteht zum einen in der mechanischen Stabilität durch den festen SiN-Rahmen. So lassen sie sich auf denselben Probeplatten mit Heizer wie die Silizium-Waferstückchen montieren. Außerdem können RHEED-Aufnahmen an diesen TEM-Netzchen angefertigt und somit der Oxidationszustand der deponierten Cluster überprüft werden (siehe Kapitel 6.2). Anzumerken ist an dieser Stelle, dass in RHEED über alle Partikel auf dem betrachteten Probenabschnitt gemittelt wird (steifender Einfall des Elektronenstrahls). Somit ist vorwiegend die Struktur von Clustern auf dem Rahmen sichtbar, da dieser eine weitaus größere Fläche als

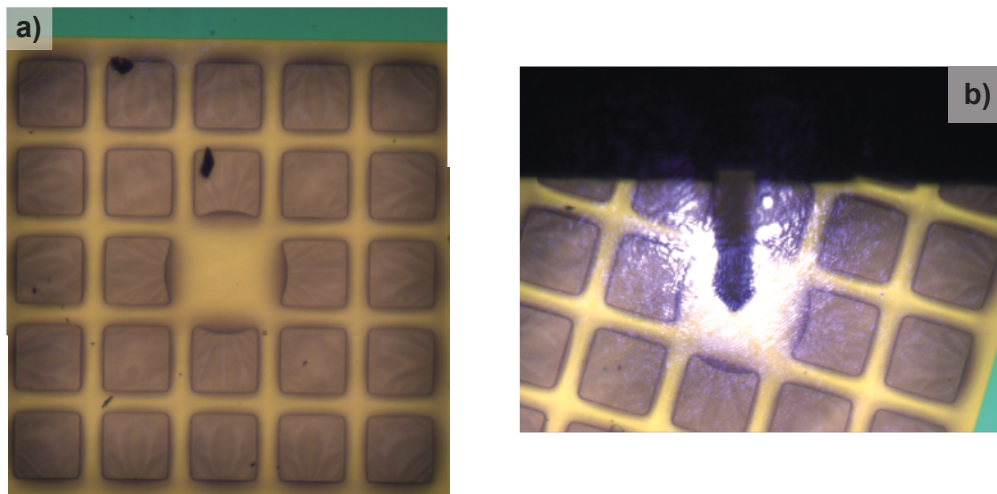


Abbildung A.11: Mikroskopieaufnahmen der TEM-SiO₂-Trägermembran mit einer Membrandicke von 8 nm und einer angegebenen Fenstergröße von $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. In (a) ist eine optische Mikroskopieaufnahme aller 24 Felder zu sehen, welche im TEM genutzt werden können. Ebenso ist die Welligkeit des Films gut an den Schatten zu erkennen. Die AFM-Bilder in Abbildung 6.7 sind, wie in (b) gezeigt, auf dem mittleren geschlossenen Feld aufgenommen. Zu sehen ist hier der Cantilever mit den Lichtreflexen der Laserdiode im AFM.

die SiO₂-Membran in der Mitte aufweist. Die dünne SiO₂-Membran verspricht außerdem eine geringe Beeinflussung der Clusterabbildung im TEM.

Eine weitere Frage die während der Experimente an diesem Substratmaterial auftrat, beschäftigt sich mit der Temperatur der SiO₂-Membran. Zwar wird auch für diese Proben die Temperatur mithilfe eines Thermoelements kalibriert (siehe Kapitel 3.3). Aufgrund der vergleichsweise schlechten Wärmeleitfähigkeit und geringen Dicke der SiO₂-Membran ist allerdings davon auszugehen, dass die Temperatur auf dem Film geringer ausfällt als direkt auf dem SiN-Rahmen. Im Folgenden wird daher die Membrantemperatur T_M für eine stark vereinfachte Geometrie abgeschätzt.

In einem einfachen Modell wird angenommen, dass am Rand der SiO₂-Membran die Temperatur T_R herrscht, welche bei der Messung auf dem SiN-Rahmen ermittelt wird. Weiterhin geht man davon aus, dass die Membran nur durch Wärmefluss vom Rahmen geheizt wird. Da Silizium im Infraroten nahezu transparent ist (siehe Kapitel 3.3), ist die Temperaturerhöhung durch Strahlungswärme des Heizers bei dieser geringen Filmdicke vernachlässigbar. Weiterhin wird zur Vereinfachung angenommen, dass die gesamte abgestrahlte Leistung in der Membranmitte emittiert wird, sodass die Membran eine konstante Temperatur T_M aufweist (siehe Abbildung A.12a). Eine Abstrahlung nach unten in Richtung des Heizers wird nicht berücksichtigt. In der Realität bildet sich natürlich ein Temperaturgradient in der Membran aus, welcher in dieser Abschätzung nicht weiter betrachtet werden soll. Im Gleichgewicht ist die eingekoppelte Leistung über den Rahmen P_{in} gleich der abgestrahlten Leistung P_{out} über die Oberfläche. Die Temperatur kann, wie in Abbildung A.12b illustriert, mit dem Konzept des thermischen Widerstandes in Analogie zum elektrischen Widerstand abgeschätzt werden. Der thermische Widerstand R_{therm} ist definiert als

$$R_{therm} = \frac{\Delta T}{P} = \frac{l}{\kappa \cdot A} \quad (A.1)$$

wobei ΔT die Temperaturdifferenz und P der Wärmestrom bzw. die Verlustleistung sind. Für homogene Körper der Länge l mit dem konstanten Querschnitt A kann

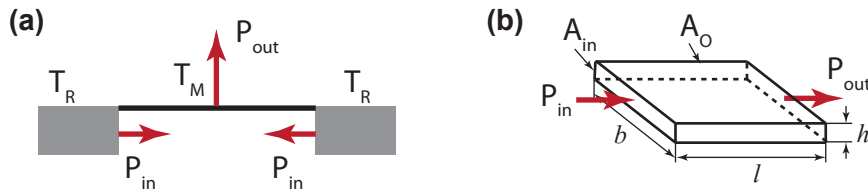


Abbildung A.12: Einfaches Modell zur Abschätzung der Membrantemperatur. In (a) ist ein Schnitt durch eine Masche gezeigt. Während am Rand die Temperatur T_R herrscht, hat die Membran die Temperatur T_M . Die abgestrahlte Leistung P_{out} wird nur in der Membranmitte betrachtet. Die vereinfachte Membrangeometrie zur Berechnung von T_M ist in (b) gezeigt.

R_{therm} auch über die stoffspezifische Wärmeleitfähigkeit κ berechnet werden. Die abgestrahlte Leistung lässt sich mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz errechnen.

$$P_{\text{out}} = \epsilon \cdot \sigma \cdot A_O \cdot T^4 \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist ϵ die Emissivität, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, A_O die Oberfläche und T die Oberflächentemperatur. Setzt man dies nun in Gleichung A.1 ein, erhält man die folgende Gleichung, aus der schließlich T_M ermittelt werden kann.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{\epsilon \cdot \sigma \cdot A_O \cdot T_M^4} &= \frac{l}{\kappa \cdot A_{\text{in}}} \\ T_R - T_M &= \frac{\epsilon \cdot \sigma \cdot A_O \cdot T_M^4 \cdot b \cdot l}{\kappa \cdot b \cdot h} \\ 0 &= \frac{\epsilon \cdot \sigma \cdot l^2}{\kappa \cdot h} T_M^4 + T_M - T_R \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Für SiO_2 übliche Werte sind $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 0,5$ sowie $\kappa_{\text{SiO}_2} = 1,3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Unter Annahme einer halben Maschenbreite $l = 35 \mu\text{m}$ (die andere Seite wird vom gegenüberliegenden Rand „geheizt“) ergibt sich die in Abbildung A.13 gezeigte rote Kurve für die Membrantemperatur $T_M(T_R)$. Für höhere Temperaturen ist hier ein deutlicher Unterschied zwischen T_R und T_M zu erkennen. Als Beispiel sei hier $T_R = 650 \text{ K}$ genannt, was etwa der Maximaltemperatur des verwendeten Heizers entspricht. In diesem Fall erreicht die Membrane eine deutlich niedrigere Temperatur von ca. 480 K. Zum Vergleich ist in Abbildung A.13 der Verlauf von T_M für eine 40 nm dicke Membran (ebenfalls kommerziell verfügbar) bei gleicher Maschengröße als blaue Kurve dargestellt. Hier fällt der Unterschied zu T_R nicht mehr so dramatisch aus und die Temperatur erreicht in dem Beispiel $T_M(650 \text{ K}) \approx 580 \text{ K}$. Für die in Kapitel 4 verwendeten Kohlenstoff-Netzchen stellt sich ebenfalls die Frage der erreichbaren Temperatur. Hier wird typischerweise eine Membrandicke von 20 nm verwendet, wobei $\epsilon_C = 0,95$ und

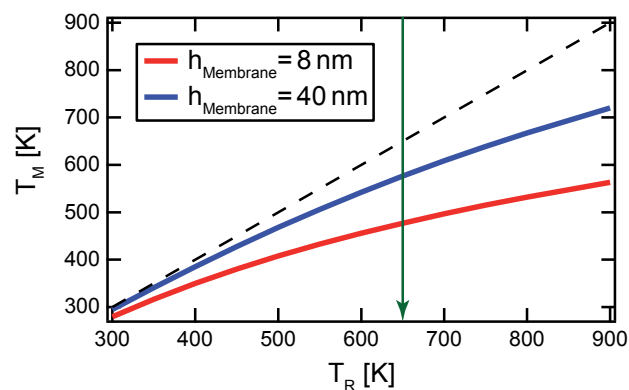


Abbildung A.13: Membrantemperatur T_M in Abhängigkeit von der Randtemperatur T_R einer Masche für eine Membrandicke von 8 nm (rot) bzw. 40 nm (blau). Die gestrichelte Kurve veranschaulicht den Idealfall $T_M = T_R$. Der grüne Pfeil bei 650 K markiert die Maximaltemperatur des verwendeten Heizers.

$\kappa_C = 140 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ gilt. Bei dem gewählten Beispiel ist mit $T_M(650 \text{ K}) = 646 \text{ K}$ nahezu kein Unterschied zwischen T_M und T_R vorhanden.

Dieser signifikante Unterschied zwischen T_M und T_R ist im Falle der SiO_2 -Trägermembran vor allem der Kombination aus geringer Filmdicke und schlechter Wärmeleitfähigkeit geschuldet und kann bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen nicht vernachlässigt werden. So sind auf den TEM-Bildern nach der ersten Oxidation zum Teil nicht vollständig durchoxidierte Cluster sichtbar und Gitterabstände von CoO und Co_3O_4 zu finden (siehe Abbildung A.14a und Tabelle A.5). Im RHEED hingegen ist eindeutig die Struktur des Co_3O_4 zu erkennen (vgl. Abbildung 6.6). Besonders kritisch wirkt sich die deutlich niedrigere Temperatur auf die anschließende Reduktion aus. Da hier höhere Temperaturen als bei der initialen Oxidation benötigt werden (siehe Kapitel 5), ist im Vergleich der TEM-Aufnahmen in Abbildung A.14 kaum eine Änderung in der Partikelzusammensetzung zu beobachten. Die Partikel bestehen in beiden Fällen aus einem $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gemisch, wie aus den zugeordneten Gitterabständen in den Tabellen A.5 und A.6 hervorgeht. In RHEED hingegen ist eine deutliche Signatur von CoO ohne erkennbare Beiträge der Co_3O_4 -Struktur zu beobachten (siehe Kapitel 6.2). Zusammenfassend lässt sich anhand der TEM-Aufnahmen an der SiO_2 -Trägermembran feststellen, dass die Nanopartikel nach der Oxidation aus mehreren Kristalliten bestehen. Aufgrund der deutlich geringeren Membrantemperatur ist ein quantitativer Vergleich mit den RHEED-Messungen allerdings schwierig. Die in TEM sichtbaren Cluster bestehen sowohl nach der initialen Oxidation als auch der darauf folgenden Reduktion aus einem $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gemisch.

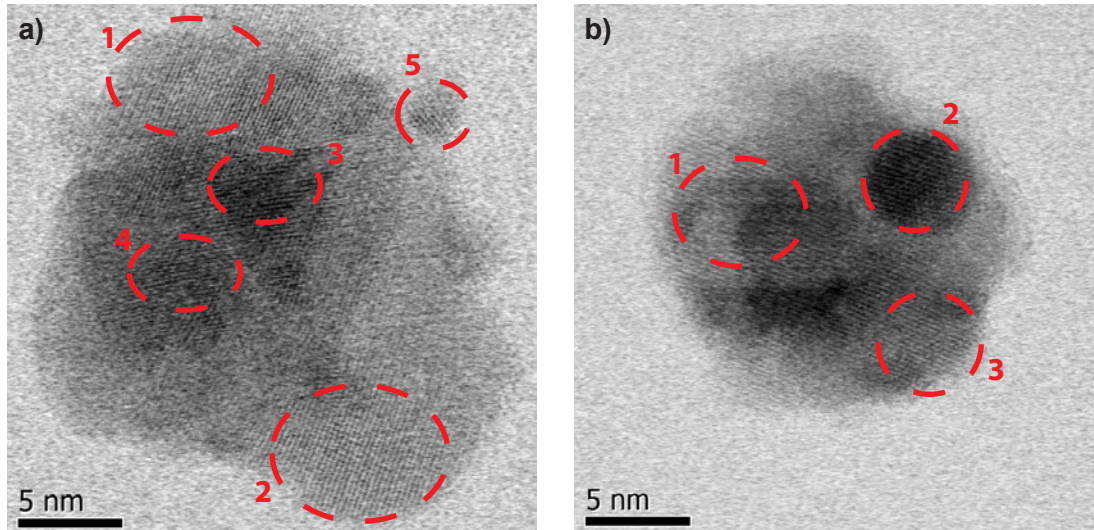


Abbildung A.14: STEM-Bild großer Cobalt-Cluster deponiert auf eine TEM-SiO_2 -Membran. In (a) ist ein Nanopartikel nach der initialen Oxidation, in (b) ein anderer Partikel nach der folgenden Reduktion gezeigt. Die rot markierten Bereiche werden zur Auswertung der Gitterabstände in Tabelle A.5 bzw. A.6 genutzt.

Der Einfluss der SiO_2 -Membrandicke auf die erreichbaren Temperaturen ist für den Vergleich von TEM- und RHEED-Aufnahmen insgesamt kritisch zu bewerten. Für Folgeexperimente ist die Verwendung größerer Membrandicken zu empfehlen, um eine bessere Vergleichbarkeit mit TEM-Aufnahmen und den RHEED-Experimenten an herkömmlichen Silizium-Proben zu gewährleisten. Trotzdem stellt dieses System einen interessanten Ansatz zur Kombination von statistisch relevanten Messungen mittels RHEED und der Abbildung einzelner Partikel in TEM dar.

Nr.	d_{exp} in Å	mögl. Reflex	$d_{\text{theor.}}$ in Å
1	$2,07 \pm 0,05$	CoO (200)	2,13
		Co (111)	2,046
2	$2,52 \pm 0,07$	Co_3O_4 (220)	2,854
3	$2,07 \pm 0,09$	CoO (200)	2,13
		Co (111)	2,046
4	$2,01 \pm 0,06$	Co_3O_4 (400)	2,02
		Co (111)	2,046
		CoO (200)	2,13
5	$2,357 \pm 0,12$	Co_3O_4 (311)	2,437
		CoO (111)	2,46
		Co_3O_4 (222)	2,334

Tabelle A.5: Zuordnung der gemessenen Gitterabstände in den markierten Clusterbereichen in Abbildung A.14a (nach der initialen Oxidation) zu den möglichen Strukturen der verschiedenen Cobaltoxide.

Nr.	d_{exp} in Å	mögl. Reflex	$d_{\text{theor.}}$ in Å
1	$2,50 \pm 0,07$	Co_3O_4 (220)	2,858
		CoO (111)	2,46
2	$2,49 \pm 0,05$	Co_3O_4 (220)	2,858
		CoO (111)	2,46
3	$2,31 \pm 0,06$	Co_3O_4 (222)	2,334
		CoO (111)	2,46

Tabelle A.6: Zuordnung der gemessenen Gitterabstände in den markierten Clusterbereichen in Abbildung A.14b (nach der Reduktion) zu den möglichen Strukturen der verschiedenen Cobaltoxide.

A.4 AUSWERTUNG DER RHEED-AUFNAHMEN

Die in dieser Arbeit gezeigten RHEED-Bilder wurden mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen System aufgenommen. In diesem Abschnitt soll nun kurz die Bearbeitung der aufgenommenen Rohdaten, ausgehend von der Mittelung und dem Hintergrundabzug, über die Verfolgung von Strukturänderungen im r-RHEED, bis hin zur Kristallitgrößenbestimmung beschrieben werden. Die RHEED-Bilder liegen nach der Messung als 14-Bit TIFF-Dateien vor und die Auswertung erfolgt mithilfe der Software Igor Pro 6.3 und größtenteils eigenen Routinen.

A.4.1 *Mittelung und Hintergrundabzug*

In diesem Teilabschnitt soll nun der typische „Weg“ einer RHEED-Aufnahme vom aufgenommenen Foto bis zum fertigen Bild beschrieben werden.

Für jede Probenposition werden zunächst 200 Einzelbilder aufgenommen und für ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemittelt. Außerdem erfolgt bei jedem Experiment die Aufnahmen von Dunkelbildern (zur Unterdrückung sogenannter Hotpixel) und Hellbildern (zur Unterdrückung von eingebrannten Strukturen auf dem Phosphorschirm). Hierbei werden jeweils 800 Einzelbilder aufgenommen und anschließend gemittelt. Im nächsten Schritt wird sowohl vom Hellbild als auch der eigentlichen RHEED-Aufnahme zunächst das Dunkelbild abgezogen. Anschließend dividiert man durch das mit einem Median-Filter bearbeitete Hellbild. Die Verbesserung der Bildqualität durch diese Bearbeitungen ist in der Bilderserie in Abbildung A.15 dargestellt.

Ausgehend von diesem bearbeiteten RHEED-Bild in Abbildung A.15c erfolgt die weitere Auswertung durch Vermessen der Ringstrukturen. Um diese einer Kristallstruktur zuordnen zu können, hat sich die Umwandlung der RHEED-Aufnahmen in Polarkoordinaten als hilfreich erwiesen. Diese Darstellung bietet direkten Zugriff auf den Abstand der Beugungsringe (charakteristisch für Kristallstruktur) und eine eventuelle Strukturierung der Ringe, wie sie bei teilweise ausgerichteten Clustern auf Oberflächen vorkommt (siehe Kapitel 2.1.3). Als Beispiel wird in Abbildung A.16 die Umwandlung eines für CoO typischen RHEED-Bildes in Polarkoordinaten gezeigt.

In der Polarkoordinatendarstellung in Abbildung A.16b ist neben dem Linienmuster der gleichmäßig nach außen und zu höheren q abfallende Hintergrund zu erkennen. Um nun die Beugungsstrukturen in den gezeigten RHEED-Bildern besonders deutlich zu präsentieren, wird ein Hintergrund der Form

$$a \cdot q \cdot \cos(b \cdot \varphi) \quad (\text{A.4})$$

an die Polarkoordinatendarstellung angepasst. Hierbei sind a und b die Fitparameter, q der Streuvektor und φ der polare Streuwinkel. Der so erhaltene Hintergrund ist in Abbildung A.17a dargestellt und wird zurück in kartesische Koordinaten transformiert (Abbildung A.17b). Anschließend kann dieser von der eigentlichen RHEED-

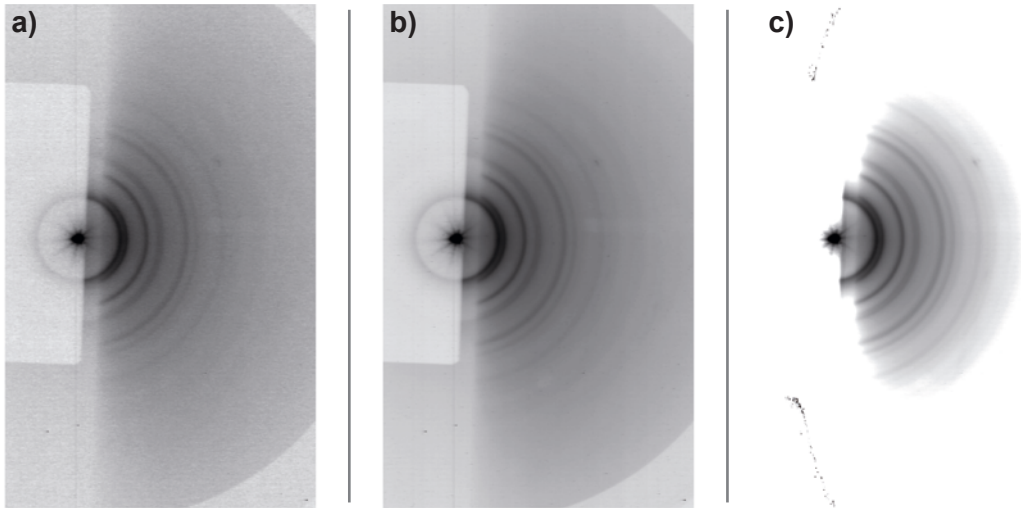


Abbildung A.15: Darstellung der Bildbearbeitung einer RHEED-Aufnahme am Beispiel einer CoO-Probe. Vom Einzelbild in (a) über die gemittelte Aufnahme in (b) bis hin zum korrigierten Bild in (c) ist die ringförmige Beugungsstruktur immer besser zu sehen. Zur Vergleichbarkeit der Aufnahmen ist hohe Intensität dunkel dargestellt und jeweils derselbe dynamische Bereich logarithmisch gezeigt. Die hellen Bereiche um den direkten Spot in (a) und (b) stammen von einem Filterplättchen. Dieses wird zur Abschwächung des direkten Spots eingesetzt, da sonst die Intensität für die Kamera zu groß wäre.

Aufnahme (Abbildung A.15c) abgezogen werden, sodass sich das Bild in Abbildung A.17c ergibt. Hier sind die Beugungsstrukturen der Cluster besonders deutlich zu erkennen und erleichtern einen Vergleich der RHEED-Aufnahmen verschiedener Proben. Die in der Arbeit gezeigten RHEED-Intensitätsprofile wurden aus der Polarkoordinatendarstellung in Abbildung A.16b in Form von horizontalen Linienprofilen gewonnen. Der beschriebene Hintergrundabzug dient nur der verdeutlichten Darstellung der

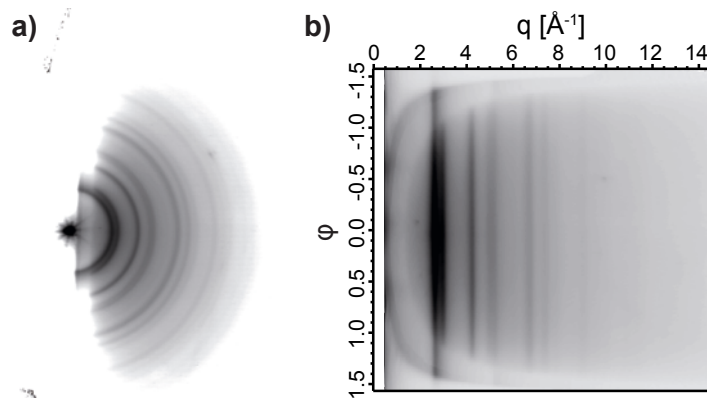


Abbildung A.16: Die ringförmigen Strukturen der ungeordneten Cluster im RHEED (a) werden in Polarkoordinaten (b) zu geraden Linien transformiert. In dieser Darstellung lassen sich die Ringabstände und eventuelle Strukturierungen einfacher vergleichen.

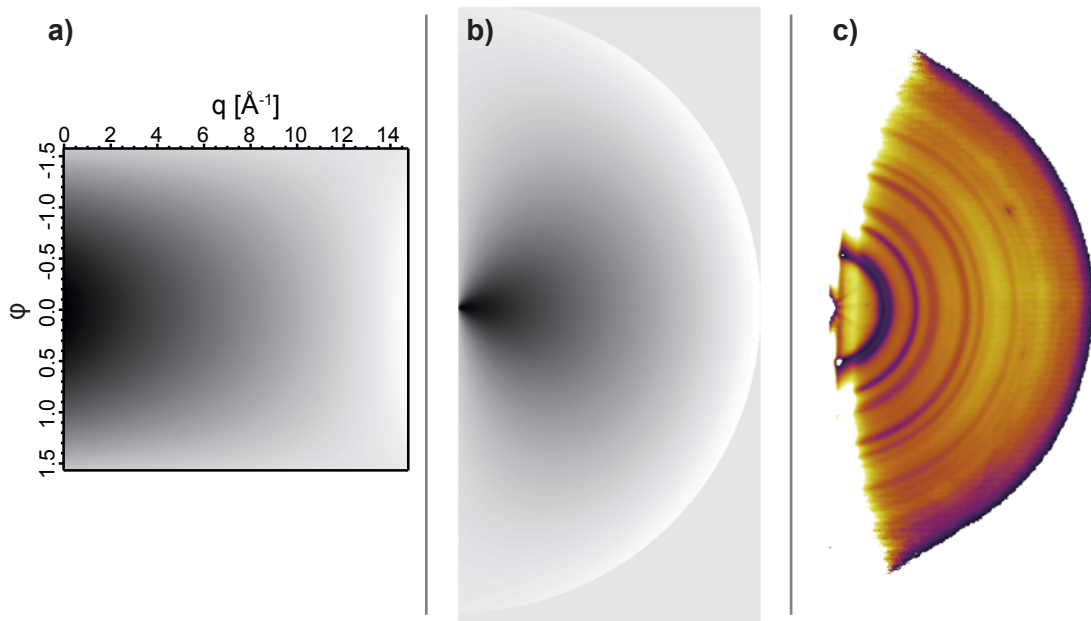


Abbildung A.17: Hintergrundabzug bei RHEED-Aufnahmen. Der mithilfe von Gleichung A.4 in Abbildung A.16b angenäherte Hintergrund (a) wird zurück in kartesische Koordinaten transformiert (b) und vom RHEED-Bild (Abbildung A.15c) abgezogen (c). Die Darstellung in (c) erfolgt mit einer Farbskala, die besonders die Intensitätsunterschiede zwischen den Beugungsstrukturen und dem übrigen Hintergrund betont.

RHEED-Aufnahmen und wird nicht für die quantitativen Auswertungen in Kapitel 5 und 6 verwendet.

A.4.2 Verfolgung von Strukturänderungen mittels *r*-RHEED

Neben der bisher beschriebenen statischen Aufnahme von RHEED-Bildern, beispielsweise zu Beginn und zum Ende eines Experiments, wird im Rahmen dieser Arbeit vor allem die Umwandlung von Clustern unter reaktiven Bedingungen untersucht. Bei diesen Messungen erfolgt jede Sekunde die Aufnahme eines RHEED-Bildes, sodass ein typischer Datensatz am Ende aus etwa 20 000 Einzelbildern besteht. Zur Auswertung dieser Datenmenge wird ein Programmcode genutzt, welcher von den eingeladenen Daten das Dunkelbild abzieht und durch ein Referenzbild (z.B. mit eingefahrenem SiN-Fenster, aber ohne Probe im Elektronenstrahl) dividiert. Außerdem kann über eine gegebene Anzahl von Bildern (typischerweise ≥ 5) gemittelt werden, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Mit den so erhaltenen gemittelten Daten wird in einem weiteren Schritt aus jedem Bild das Intensitätsprofil extrahiert. Hierfür erzeugt man zunächst die Polarkoordinatendarstellung und schließlich das im angegebenen Bereich gemittelte horizontale Linienprofil. Das so entstehende Bild (siehe Abbildung 5.2, Kapitel 5.1) zeigt den zeitli-

chen Verlauf der r-RHEED-Messungen und lässt direkt Änderungen der Kristallstruktur erkennen.

Ausgehend von dieser Darstellung kann nun eine quantitative Auswertung der r-RHEED-Messungen erfolgen. So wird jedes einzelne Intensitätsprofil $I(t)$ als Linearkombination von Referenzen (hier: Co, CoO, Co_3O_4 bei initialer Oxidation; CoO, Co_3O_4 bei späterer Reduktion/Oxidation) ausgedrückt.

$$I(t) = a \cdot S_{\text{Co}} + b \cdot S_{\text{CoO}} + c \cdot S_{\text{Co}_3\text{O}_4} \quad (\text{A.5})$$

$$I(t) = d \cdot S_{\text{CoO}} + e \cdot S_{\text{Co}_3\text{O}_4} \quad (\text{A.6})$$

Die Referenzen werden dabei dem aktuellen Datensatz entnommen (Anfangs- und Endzustand) und zur Kontrolle mithilfe von Aufnahmen vor und nach dem r-RHEED-Experiment unter UHV-Bedingungen den Cobalt-Kristallstrukturen zugeordnet. Die Koeffizienten a bis c bzw. d und e geben somit den Anteil der jeweilige Struktur an der mittleren Clusterzusammensetzung an und werden an jedes einzelne Intensitätsprofil $I(t)$ angepasst (siehe Kapitel 5.1).

A.4.3 Kristallitgrößenbestimmung

Mithilfe von RHEED wird in Kapitel 6.3 die mittlere Kristallitgröße der deponierten Nanopartikel bestimmt. Hierbei wertet man die Breite des CoO-(220)-Peaks nach jedem Oxidations-/Reduktionszyklus aus. Dazu wird das RHEED-Intensitätsprofil mit einer zusammengesetzten Funktion, bestehend aus einem linearen Untergrund, dem exponentiellen Abfall des (200)-Peaks, einer Gauß-Funktion zur Beschreibung des (220)-Peaks und einer weiteren Gauß-Funktion für den (311)/(222)-Peak, angepasst.

$$I(q) = c \cdot q + y_0 + A \cdot e^{-\tau \cdot q} + B_1 \cdot e^{-\left(\frac{q-q_1}{w_1}\right)^2} + B_2 \cdot e^{-\left(\frac{q-q_2}{w_2}\right)^2} \quad (\text{A.7})$$

Ein Beispiel für diesen Fit ist in Abbildung 6.9 in Kapitel 6.3 zu sehen. Die so erhaltene Reflexbreite w_1 für den CoO-(220)-Peak kann für die verschiedenen Proben bestimmt werden und mithilfe der Scherrer-Gleichung 2.11 in eine Kristallitgröße umgerechnet werden. Hierbei nutzt man die Reflexbreiten der einkristallinen 6 nm und 10 nm Cluster nach der ersten Reduktion als Referenzen zur Bestimmung der instrumentellen Reflexbreite $w_{\text{Instr.}}$ und des Faktors $s = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\cos \Theta}$ aus der Scherrer-Gleichung 2.11. Somit ergibt sich

$$\sqrt{w_{\text{Peak}}^2 - w_{\text{Instr.}}^2} = s \cdot \frac{1}{L} \quad (\text{A.8})$$

zur Bestimmung von L als mittlere Kristallitgröße der Nanopartikel. In Abbildung A.18 ist die berechnete Kristallitgröße der 6 nm und 10 nm Cluster ab dem zweiten Oxidations-/Reduktionszyklus aufgetragen. Wie bereits anhand des Verlaufs der Peakbreiten in Abbildung 6.10a zu erkennen ist, bleibt die Kristallitgröße während der Experimente nahezu konstant.

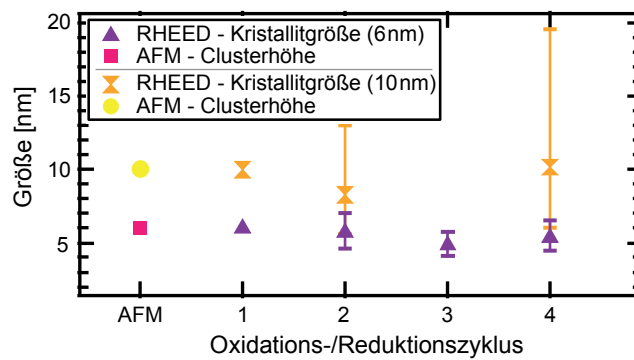


Abbildung A.18: Kristallitgröße der 6 nm und 10 nm Cluster nach dem jeweiligen Oxidations-/Reduktionszyklus. Nach dem ersten Zyklus sind keine Fehlerbalken eingetragen, da diese Werte als Referenzen genutzt werden. Die berechneten Kristallitgrößen bleiben während der ersten 4 Zyklen nahezu konstant und bestätigen die einkristalline Struktur dieser Nanopartikel. Der dritte Wert der 10 nm Cluster ist nicht eingetragen, da die Reduktion hier nicht vollständig verlief. Insgesamt erhält man für die 10 nm Cluster deutlich größere Fehlerbereiche. Dies liegt an der Nähe zur instrumentellen Peakbreite, die bereits Cluster ab einer Kristallitgröße von etwa 15 nm nicht mehr unterscheidbar macht. Veröffentlicht in [17, SB-2]

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. Müller, *Die olympische Devise "citius, altius, fortius" und ihr Urheber Henri Didon*, 2008, <http://www.sport.uni-mainz.de/mueller/Texte/DIDON.pdf>.
- [2] M. Haruta, *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*, *Catal. Today* **36**, 153–166 (1997).
- [3] Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijiwa, S. Arai, S. Tsubota, and M. Haruta, *Adsorption of CO on gold supported on TiO₂*, *Catal. Today* **36**, 115–123 (1997).
- [4] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman, *When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573–9578 (1999).
- [5] M. E. Dry, *Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process*, *Appl. Catal., A* **138**, 319–344 (1996).
- [6] G. P. van der Laan and A. A. C. M. Beenackers, *Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review*, *Catal. Rev.* **41**, 255–318 (1999).
- [7] J. van de Loosdrecht, F. G. Botes, I. M. Ciobica, A. Ferreira, P. Gibson, D. J. Moodley, A. M. Saib, J. L. Visagie, C. J. Weststrate, and J. W. Niemantsverdriet, *Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry*, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 525–557, Elsevier 2013.
- [8] L. Liao, Q. Zhang, Z. Su, Z. Zhao, Y. Wang, Y. Li, X. Lu, D. Wei, G. Feng, Q. Yu, X. Cai, J. Zhao, Z. Ren, H. Fang, F. Robles-Hernandez, S. Baldelli, and J. Bao, *Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst*, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 69–73 (2013).
- [9] E. C. Tyo, C. Yin, M. Di Vece, Q. Qian, G. Kwon, S. Lee, B. Lee, J. E. DeBartolo, S. Seifert, R. E. Winans, R. Si, B. Ricks, S. Goergen, M. Rutter, B. Zugic, M. Flytzani-Stephanopoulos, Z. W. Wang, R. E. Palmer, M. Neurock, and S. Vajda, *Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexane on Cobalt Oxide (Co₃O₄) Nanoparticles: The Effect of Particle Size on Activity and Selectivity*, *ACS Catal.* **2**, 2409–2423 (2012).
- [10] H. Feng, J. W. Elam, J. A. Libera, M. J. Pellin, and P. C. Stair, *Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide nanoliths*, *J. Catal.* **269**, 421–431 (2010).
- [11] N. F. Dummer, S. Bawaked, J. Hayward, R. Jenkins, and G. J. Hutchings, *Reprint of: Oxidative dehydrogenation of cyclohexane and cyclohexene over supported gold, – palladium catalysts*, *Catal. Today* **160**, 50–54 (2011).

- [12] K. Sato, A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide, *Science* **281**, 1646–1647 (1998).
- [13] Y. Deng, Z. Ma, K. Wang, and J. Chen, *Clean Synthesis of Adipic Acid by Direct Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂ over Peroxytungstate–Organic Complex Catalysts*, *Green Chem.* **1**, 275–276 (1999).
- [14] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, da Cruz, Rosenira S., M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé, and E. L. Pires, *Cyclohexane Oxidation Continues to be a Challenge*, *Appl. Catal., A* **211**, 1–17 (2001).
- [15] S. Bartling, I. Barke, K. Sell, S. Polei, V. v. Oeynhausen, and K.-H. Meiwes-Broer, *Structure of AuSi nanoparticles on Si(111) from reflection high-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy*, *Eur. Phys. J. D* **63**, 225–230 (2011).
- [16] A. Kleibert, A. Voitkans, and K.-H. Meiwes-Broer, *Reflection high energy electron diffraction as a tool in cluster deposition experiments*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 1048–1055 (2010).
- [17] S. Bartling, M.-M. Pohl, K.-H. Meiwes-Broer, and I. Barke, *Morphological Impact on the Reaction Kinetics of Size-Selected Cobalt Oxide Nanoparticles*, *J. Chem. Phys.* **143**, 114301–114301–7 (2015).
- [18] S. Bartling, *RHEED an Au-induzierten Rekonstruktionen und selbstorganisierten AuSi Clustern auf Si(111)*. Diplomarbeit, Universität Rostock, Rostock 2010.
- [19] A. Ichimiya and P. I. Cohen, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge: Cambridge University Press 2004.
- [20] W. Braun, *Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction during Crystal Growth*. Berlin: Springer 1999.
- [21] D. Makarov, F. Liscio, C. Brombacher, J. P. Simon, G. Schatz, M. Maret, and M. Albrecht, *CoPt alloy grown on the WSe₂(0001) van der Waals surface*, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 1858–1866 (2008).
- [22] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Berlin: Springer 2008.
- [23] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: Wiley 1974.
- [24] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD*, *WJNSE* **02**, 154–160 (2012).
- [25] J. J. Olivero and R. L. Longbothum, *Empirical fits to the Voigt line width: A brief review*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **17**, 233–236 (1977).

- [26] A. Voitekans, *In situ reflection high energy electron diffraction on massfiltered iron nanoparticles on W(110)*. Masterarbeit, Universität Rostock, Rostock 2008.
- [27] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, *Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*, Surf. Sci. **164**, 367–392 (1985).
- [28] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Physical Review Letters **50**, 120–123 (1983).
- [29] J. E. Mahan, *A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3692 (1990).
- [30] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse: Lehrbuch für Physiker, Chemiker, Physikochemiker, Metallurgen, Kristallographen und Mineralogen im 2. Studienabschnitt*. Braunschweig: Vieweg 1974.
- [31] W. Kraus and G. Nolze, *POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns*, J. Appl. Crystallogr. **29**, 301–303 (1996).
- [32] G. Nolze and W. Kraus, *PowderCell 2.0 for Windows*, Powder Diffr. **13**, 256–259 (1998).
- [33] A. Kleibert, A. Voitekans, and K.-H. Meiwes-Broer, *Size-dependent alignment of Fe nanoparticles upon deposition onto W(110)*, Phys. Rev. B **81**, 073412–073412–4 (2010).
- [34] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos, *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: new tool for studying thin film growth*, J. Appl. Crystallogr. **22**, 528–532 (1989).
- [35] P. Müller-Buschbaum, *A Basic Introduction to Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering*, Lect. Notes Phys. **776**, 61–89 (2009).
- [36] B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, and M. Ree, *Structural Analysis of Block Copolymer Thin Films with Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering*, Macromolecules **38**, 4311–4323 (2005).
- [37] A. Meyer, *GISAXS*, 2011, www.gisaxs.de.
- [38] G. Vineyard, *Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces*, Phys. Rev. B **26**, 4146–4159 (1982).
- [39] M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H.-D. Pfannes, J. Schulze, and I. Eisele, *Grazing incidence small angle x-ray scattering from free-standing nanostructures*, J. Appl. Phys. **86**, 6763–6769 (1999).

- [40] R. Lazzari, *Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering from Nanostructures*, in *X-ray and Neutron Reflectivity* (J. Daillant and A. Gibaud, eds.); 770 of *Lecture Notes in Physics*, 283–342, Berlin: Springer 2009.
- [41] R. Lazzari, *IsGISAXS: A program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands*, *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 406–421 (2002).
- [42] J. S. Pedersen, *Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting*, *Adv. Colloid Interface Sci.* **70**, 171–210 (1997).
- [43] J. Ilavsky and P. R. Jemian, *Irena: Tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering*, *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 347–353 (2009).
- [44] J. Ilavsky and P. R. Jemian, *Irena SAS modeling macros manual*, 2014.
- [45] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*. New York: John Wiley & Sons 1955.
- [46] G. Porod, *Small-Angle X-ray Scattering*. New York: Academic Press 1982.
- [47] J. Haase, *SEXAFS und NEXAFS. Röntgen-Absorptionsspektroskopie an Adsorbat-bedeckten Oberflächen*, *Chem. Unserer Zeit* **26**, 219–231 (1992).
- [48] A. Bianconi, *Surface X-ray Absorption Spectroscopy: Surface EXAFS and Surface XANES*, *Appl. Surf. Sci.* **6**, 392 – 418 (1980).
- [49] M. Newville, *Fundamentals of XAFS*, 2004, <http://xafs.org>.
- [50] C. E. Mortimer, U. Müller, and J. Beck, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Stuttgart: Thieme 2013.
- [51] P. W. Atkins, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim 2008.
- [52] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, eds., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park and NC: IUPAC 2009.
- [53] V. Jagannadham, *How Do We Introduce the Arrhenius Pre-Exponential Factor (A) to Graduate Students?*, *CE* **01**, 128–129 (2010).
- [54] A. Khawam and D. R. Flanagan, *Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals*, *J. Phys. Chem. B* **110**, 17315–17328 (2006).
- [55] A. K. Galwey and M. E. Brown, *A Theoretical Justification for the Application of the Arrhenius Equation to Kinetics of Solid State Reactions (Mainly Ionic Crystals)*, *Proc. R. Soc. Lond. A* **450**, 501–512 (1995).
- [56] A. K. Galwey and M. E. Brown, *Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?*, *Thermochim. Acta* **386**, 91–98 (2002).

- [57] N. Cabrera and N. F. Mott, *Theory of the oxidation of metals*, Rep. Prog. Phys. **12**, 163–184 (1949).
- [58] A. Fromhold and E. Cook, *Kinetics of Oxide Film Growth on Metal Crystals: Electron Tunneling and Ionic Diffusion*, Phys. Rev. **158**, 600–612 (1967).
- [59] K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*. Berlin: Springer 1966.
- [60] A. Auge, A. Weddemann, B. Vogel, F. Wittbracht, and A. Hütten, *A level set based approach for modeling oxidation processes of ligand stabilized metallic nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **96**, 093111–093111–3 (2010).
- [61] P. A. Chernavskii, N. V. Peskov, A. V. Mugtasimov, and V. V. Lunin, *Oxidation of metal nanoparticles: Experiment and model*, Russ. J. Phys. Chem. B **1**, 394–411 (2007).
- [62] E. O. Kirkendall, L. Thomassen, and C. Upthegrove, *Rates of Diffusion of Copper and Zinc in Alpha Brass*, Trans. AIME **133**, 186–203 (1939).
- [63] E. O. Kirkendall, *Diffusion of zinc in alpha brass*, Trans. AIME **147**, 104–109 (1942).
- [64] F. Frerichs, *Untersuchungen zum Kirkendall-Effekt im gesamten Konzentrationsbereich von binären Diffusionssystemen*. Dissertation, Universität Oldenburg, Oldenburg 2001.
- [65] J. Bergström, *Oxidation of Cobalt Nanocrystals: Investigation of the Role of Nanocrystallinity, Self-Ordering and Nanocrystal Size*. Master Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg 2013.
- [66] Y. Yin, *Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect*, Science **304**, 711–714 (2004).
- [67] E. Sutter and P. Sutter, *Size-Dependent Room Temperature Oxidation of In Nanoparticles*, J. Phys. Chem. C **116**, 20574–20578 (2012).
- [68] D.-H. Ha, L. M. Moreau, S. Honrao, R. G. Hennig, and R. D. Robinson, *The Oxidation of Cobalt Nanoparticles into Kirkendall-Hollowed CoO and Co₃O₄: The Diffusion Mechanisms and Atomic Structural Transformations*, J. Phys. Chem. C **117**, 14303–14312 (2013).
- [69] V. I. Levitas and H. Attariani, *Mechanochemical Continuum Modeling of Nanovoid Nucleation and Growth in Reacting Nanoparticles*, J. Phys. Chem. C **116**, 54–62 (2012).
- [70] R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J.-G. Lee, and H. Mori, *Hollow oxide formation by oxidation of Al and Cu nanoparticles*, J. Appl. Phys. **101**, 074303–074303–7 (2007).

- [71] A. Cabot, V. F. Puentes, E. Shevchenko, Y. Yin, L. Balcells, M. A. Marcus, S. M. Hughes, and A. P. Alivisatos, *Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 10358–10360 (2007).
- [72] R. Nakamura, J.-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Oxidation behaviour of Ni nanoparticles and formation process of hollow NiO*, Philos. Mag. **88**, 257–264 (2008).
- [73] H. J. Fan, U. Gösele, and M. Zacharias, *Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes: A Review*, Small **3**, 1660–1671 (2007).
- [74] Silson Ltd. 2014, <http://www.silson.com>.
- [75] SPECS Surface Nano Analysis GmbH, *RHD-NAP: Near Ambient Pressure RHEED System*, 2011, <http://www.specs.de>.
- [76] SPECS GmbH - Surface Analysis, *Manual RHD-30 RHEED Gun 1.0*, 2007.
- [77] Oerlikon Leybold Vacuum, *Manual Ionivac ITR 200*, 2011.
- [78] R.-P. Methling, *Erzeugung und Untersuchung von Nanoteilchen aus der Clusterquelle ACIS*. Dissertation, Universität Rostock, Rostock 2004.
- [79] J. Passig, *Charakterisierung und Optimierung der Nanoteilchenemission aus der ACIS*. Diplomarbeit, Universität Rostock, Rostock 2005.
- [80] C. Schumann, *Optimierung von Methoden zur Herstellung wohldefinierter Nanocluster-Verteilungen auf Oberflächen*. Diplomarbeit, Universität Rostock, Rostock 2010.
- [81] H. Hartmann, *Konstruktion und Charakterisierung einer UHV-Anlage zur Deposition von größenselektierten Nanoteilchen*. Diplomarbeit, Universität Rostock, Rostock 2011.
- [82] H. Hartmann, V. N. Popok, I. Barke, V. v. Oeynhausen, and K.-H. Meiwes-Broer, *Design and capabilities of an experimental setup based on magnetron sputtering for formation and deposition of size-selected metal clusters on ultra-clean surfaces*, Rev. Sci. Instrum. **83**, 073304–073304–6 (2012).
- [83] K. Sell, *Electronic and structural properties of deposited silver nanoparticles: a STM and GISAXS study*. Dissertation, Universität Rostock, Rostock 2010.
- [84] L. M. Molina, S. Lee, K. Sell, G. Barcaro, A. Fortunelli, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, M. J. Pellin, I. Barke, V. von Oeynhausen, Y. Leif, R. J. Meyer, J. A. Alonso, A. F. Rodríguez, A. Kleibert, S. Giorgioi, C. R. Henry, K.-H. Meiwes-Broer, and S. Vajda, *Size-dependent selectivity and activity of silver nanoclusters in the partial oxidation of propylene to propylene oxide and acrolein: A joint experimental and theoretical study*, Catal. Today **160**, 116–130 (2011).

- [85] J. Passig, K.-H. Meiwes-Broer, and J. Tiggesbäumker, *Collimation of metal nanoparticle beams using aerodynamic lenses*, Rev. Sci. Instrum. **77**, 093304–093304–5 (2006).
- [86] C. Yin, F. Zheng, S. Lee, J. Guo, W.-C. Wang, G. Kwon, V. Vajda, H.-H. Wang, B. Lee, J. DeBartolo, S. Seifert, R. E. Winans, and S. Vajda, *Size- and Support-Dependent Evolution of the Oxidation State and Structure by Oxidation of Subnanometer Cobalt Clusters*, J. Phys. Chem. A **118**, 8477–8484 (2014).
- [87] J. Carlisle, *Advanced Diamond Technologies, Inc. 2011-2013*, 2013, <http://www.thindiamond.com>.
- [88] I. Barke, H. Hartmann, D. Rupp, L. Flückiger, M. Sauppe, M. Adolph, S. Schorb, C. Bostedt, R. Treusch, C. Peltz, S. Bartling, T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, and T. Möller, *The 3D-architecture of individual free silver nanoparticles captured by X-ray scattering*, Nat. Commun. **6**, (2015).
- [89] S. Jäger, *Konstruktion, Aufbau und Charakterisierung einer mobilen UHV-Proben-transportkammer*. Bachelorarbeit, Universität Rostock, Rostock 2013.
- [90] V. N. Popok, I. Barke, E. E. Campbell, and K.-H. Meiwes-Broer, *Cluster–surface interaction: From soft landing to implantation*, Surf. Sci. Rep. **66**, 347–377 (2011).
- [91] M. Getzlaff, A. Kleibert, R. Methling, J. Bansmann, and K.-H. Meiwes-Broer, *Mass-filtered ferromagnetic alloy clusters on surfaces*, Surf. Sci. **566-568**, 332–336 (2004).
- [92] IMPAC Infrared GmbH, *Pyrometerhandbuch - Berührungslose Temperaturmessung*, 2004.
- [93] OPTRIS GmbH, *Grundlagen der berührungslosen Temperaturmessung*, 2005.
- [94] W. S. Lau, *Infrared characterization for microelectronics*. Singapore: World Scientific 1999.
- [95] S. Lee, M. Di Vece, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, and S. Vajda, *Oxidative dehydrogenation of cyclohexene on size selected subnanometer cobalt clusters: improved catalytic performance via evolution of cluster-assembled nanostructures*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 9336–9342 (2012).
- [96] S. Lee, B. Lee, S. Seifert, S. Vajda, and R. E. Winans, *Simultaneous measurement of X-ray small angle scattering, absorption and reactivity: A continuous flow catalysis reactor*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **649**, 200–203 (2011).
- [97] Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, R. J. Meyer, P. C. Redfern, D. Teschner, R. Schlogl, M. J. Pellin, L. A. Curtiss, and S. Vajda, *Increased Silver Activity for Direct Propylene Epoxidation via Subnanometer Size Effects*, Science **328**, 224–228 (2010).

- [98] S. A. Wyrzgol, S. Schäfer, S. Lee, B. Lee, M. Di Vece, X. Li, S. Seifert, R. E. Winans, M. Stutzmann, J. A. Lercher, and S. Vajda, *Combined TPRx, in situ GISAXS and GLXAS studies of model semiconductor-supported platinum catalysts in the hydrogenation of ethene*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5585–5595 (2010).
- [99] S. Lee, L. M. Molina, M. J. López, J. A. Alonso, B. Hammer, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, M. J. Pellin, and S. Vajda, *Selective Propene Epoxidation on Immobilized Au 6-10 Clusters: The Effect of Hydrogen and Water on Activity and Selectivity*, *Angew. Chem.* **121**, 1495–1499 (2009).
- [100] S. Bartling, C. Yin, I. Barke, K. Oldenburg, H. Hartmann, V. von Oeynhausen, M.-M. Pohl, K. Houben, E. C. Tyo, S. Seifert, P. Lievens, K.-H. Meiwes-Broer, and S. Vajda, *Pronounced Size Dependence in Structural and Morphological Transitions of Gas-Phase Produced and Partially Oxidized Cobalt Nanoparticles under Catalytic Reaction Conditions*, *ACS nano* **9**, 5984–5998 (2015).
- [101] S. Lee, M. Di Vece, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, and S. Vajda, *Support-dependent Performance of Size-selected Subnanometer Cobalt Cluster-based Catalysts in the Dehydrogenation of Cyclohexene*, *ChemCatChem* **4**, 1632–1637 (2012).
- [102] G. A. Ferguson, C. Yin, G. Kwon, E. C. Tyo, S. Lee, J. P. Greeley, P. Zapol, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, S. Vajda, and L. A. Curtiss, *Stable Subnanometer Cobalt Oxide Clusters on Ultrananocrystalline Diamond and Alumina Supports: Oxidation State and the Origin of Sintering Resistance*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24027–24034 (2012).
- [103] K. Schwister, ed., *Taschenbuch der Chemie: Mit zahlreichen Tabellen*. München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl. 2010.
- [104] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, and M. Tanaka, *Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles*, *Phys. Rev. B* **56**, 13849–13854 (1997).
- [105] S. Goergen, C. Yin, M. Yang, B. Lee, S. Lee, C. Wang, P. Wu, M. B. Boucher, G. Kwon, S. Seifert, R. E. Winans, S. Vajda, and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Structure Sensitivity of Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexane over FeO_x and Au/Fe₃O₄ Nanocrystals*, *ACS Catal.* **3**, 529–539 (2013).
- [106] Z. H. Chen, C. Kim, X.-b. Zeng, S. H. Hwang, J. Jang, and G. Ungar, *Characterizing size and porosity of hollow nanoparticles: SAXS, SANS, TEM, DLS, and adsorption isotherms compared*, *Langmuir* **28**, 15350–15361 (2012).
- [107] H.-J. Chen, S.-Y. Li, X.-J. Liu, R.-P. Li, D.-M. Smilgies, Z.-H. Wu, and Z. Li, *Evaluation on pore structures of organosilicate thin films by grazing incidence small-angle X-ray scattering*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 12623–12627 (2009).

- [108] K. Oldenburg, *TEM-Charakterisierung von Kobaltclustern aus einer ACIS-Quelle*. Bachelorarbeit, Universität Rostock, Rostock 2012.
- [109] R. C. Flagan and M. M. Lunden, *Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase*, Mater. Sci. Eng., Proc Conf. **204**, 113–124 (1995).
- [110] W. Bouwen, P. Thoen, F. Vanhoutte, S. Bouckaert, F. Despa, H. Weidele, R. E. Silverans, and P. Lievens, *Production of bimetallic clusters by a dual-target dual-laser vaporization source*, Rev. Sci. Instrum. **71**, 54–58 (2000).
- [111] S. M. George, *Atomic Layer Deposition: An Overview*, Chem. Rev. **110**, 111–131 (2010).
- [112] R. L. Puurunen and W. Vandervorst, *Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model*, J. Appl. Phys. **96**, 7686–7695 (2004).
- [113] R. L. Puurunen, W. Vandervorst, Besling, Wim F. A., O. Richard, H. Bender, T. Conard, C. Zhao, A. Delabie, M. Caymax, S. d. Gendt, M. Heyns, M. M. Viitanen, M. d. Ridder, H. H. Brongersma, Y. Tamminga, T. Dao, T. d. Win, M. Verheijen, M. Kaiser, and M. Tuominen, *Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy*, J. Appl. Phys. **96**, 4878–4889 (2004).
- [114] N. Nilius, S. Benedetti, Y. Pan, P. Myrach, C. Noguera, L. Giordano, and J. Goniakowski, *Electronic and electrostatic properties of polar oxide nanostructures: MgO(111) islands on Au(111)*, Phys. Rev. B **86**, 205410–205410–8 (2012).
- [115] P. A. Chernavskii, G. V. Pankina, V. I. Zaikovskii, N. V. Peskov, and P. Afanasiev, *Formation of Hollow Spheres upon Oxidation of Supported Cobalt Nanoparticles*, J. Phys. Chem. C **112**, 9573–9578 (2008).
- [116] S. Sadasivan, R. M. Bellabarba, and R. P. Tooze, *Size dependent reduction–oxidation–reduction behaviour of cobalt oxide nanocrystals*, Nanoscale **5**, 11139–11146 (2013).
- [117] A. Ermoline and E. L. Dreizin, *Equations for the Cabrera–Mott kinetics of oxidation for spherical nanoparticles*, Chem. Phys. Lett. **505**, 47–50 (2011).
- [118] V. Grajewski and E. Fromm, *Low-Temperature Oxidation of Metals*, Solid State Phenom. **15-16**, 337–400 (1991).
- [119] D. Díaz-Fernández, J. Méndez, O. Bomati-Miguel, F. Yubero, R. Mossaneck, M. Abbate, G. Domínguez-Cañizares, A. Gutiérrez, S. Tougaard, and L. Soriano, *The growth of cobalt oxides on HOPG and SiO₂ surfaces: A comparative study*, Surf. Sci. **624**, 145–153 (2014).
- [120] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis, J. Lacharme, and A. Naudon, *Growth and morphology of cobalt nanoparticles on alumina*, J. Crys. Growth **233**, 737–748 (2001).

- [121] S. Vajda, S. Lee, M. Di Vece, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, G. A. Ferguson, L. A. Curtiss, J. P. Greeley, Q. Qian, M. Neurock, S. Goergen, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, X. Wang, G. L. Haller, and L. A. Pfefferle, *Size- and composition optimized sub-nanometer and nm size catalysts for low-temperature jet-fuel activation*, Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem **56**, 384–385 (2011).
- [122] Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, and A. P. Alivisatos, *Colloidal Synthesis of Hollow Cobalt Sulfide Nanocrystals*, Adv. Funct. Mater. **16**, 1389–1399 (2006).
- [123] Z. Yang, M. Walls, I. Lisiecki, and M.-P. Pileni, *Unusual Effect of an Electron Beam on the Formation of Core/Shell (Co/CoO) Nanoparticles Differing by Their Crystalline Structures*, Chem. Mater. **25**, 2372–2377 (2013).
- [124] Z. Yang, N. Yang, J. Yang, J. Bergström, and M.-P. Pileni, *Control of the Oxygen and Cobalt Atoms Diffusion through Co Nanoparticles Differing by Their Crystalline Structure and Size*, Adv. Funct. Mater. **25**, 891–897 (2015).
- [125] M. Varón, I. Ojea-Jimenez, J. Arbiol, L. Balcells, B. Martínez, and V. F. Puntes, *Spontaneous formation of hollow cobalt oxide nanoparticles by the Kirkendall effect at room temperature at the water–air interface*, Nanoscale **5**, 2429–2436 (2013).
- [126] N. Doan, K. Kontturi, and C. Johans, *Directing oxidation of cobalt nanoparticles with the capping ligand*, J. Colloid Interface Sci. **350**, 126–131 (2010).
- [127] B. V. L'vov and A. K. Galwey, *The mechanism and kinetics of NiO reduction by hydrogen*, J. Therm. Anal. Calorim. **110**, 601–610 (2012).
- [128] M. T. Makhoulf, B. M. Abu-Zied, and T. H. Mansoure, *Direct Fabrication of Cobalt Oxide Nano-particles Employing Glycine as a Combustion Fuel*, PC **2**, 86–93 (2012).
- [129] H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, and K. Hirao, *Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system*, Phys. Rev. B **57**, 11334–11340 (1998).
- [130] J. H. Hodak, I. Martini, and G. V. Hartland, *Spectroscopy and Dynamics of Nanometer-Sized Noble Metal Particles*, J. Phys. Chem. B **102**, 6958–6967 (1998).
- [131] M. Perner, S. Gresillon, J. März, G. v. Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K.-J. Berg, and G. Berg, *Observation of Hot-Electron Pressure in the Vibration Dynamics of Metal Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **85**, 792–795 (2000).
- [132] A. C. Zettlemoyer, Y. F. Yu, J. J. Chessick, and F. H. Healey, *Adsorption Studies on Metals. V. Oxygen on Nickel, Cobalt and Copper at -195°*, J. Phys. Chem. **61**, 1319–1322 (1957).
- [133] T. Zambelli, J. V. Barth, J. Wintterlin, and G. Ertl, *Complex pathways in dissociative adsorption of oxygen on platinum*, Nature **390**, 495–497 (1997).

- [134] G. Jacobs, Y. Ji, B. H. Davis, D. Cronauer, A. J. Kropf, and C. L. Marshall, *Fischer–Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles*, *Appl. Catal., A* **333**, 177–191 (2007).
- [135] H.-Y. Lin and Y.-W. Chen, *The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen*, *Mater. Chem. Phys.* **85**, 171–175 (2004).
- [136] P. Arnoldy and J. A. Moulijn, *Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts*, *J. Catal.* **93**, 38–54 (1985).
- [137] W.-J. Wang and Y.-W. Chen, *Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts*, *Appl. Catal.* **77**, 223–233 (1991).
- [138] G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, and R. Moreno-Tost, *Cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts*, *J. Catal.* **266**, 129–144 (2009).
- [139] A. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, and P. Chauvette, *Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer–Tropsch Catalysts*, *J. Catal.* **168**, 16–25 (1997).
- [140] M. Trépanier, A. K. Dalai, and N. Abatzoglou, *Synthesis of CNT-supported cobalt nanoparticle catalysts using a microemulsion technique: Role of nanoparticle size on reducibility, activity and selectivity in Fischer–Tropsch reactions*, *Appl. Catal., A* **374**, 79–86 (2010).
- [141] G. L. Bezemer, J. H. Bitter, Kuipers, Herman P. C. E., H. Oosterbeek, J. E. Holwijn, X. Xu, F. Kapteijn, van Dillen, A. Jos, and de Jong, Krijn P., *Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3956–3964 (2006).
- [142] A. Martínez, C. López, F. Márquez, and I. Díaz, *Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters*, *J. Catal.* **220**, 486–499 (2003).
- [143] G. Parravano, *The Reduction of Nickel Oxide by Hydrogen*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1194–1198 (1952).
- [144] J. Bandrowski, C. R. Bickling, K. H. Yang, and O. A. Hougen, *Kinetics of the reduction of nickel oxide by hydrogen*, *Chem. Eng. Sci.* **17**, 379–390 (1962).
- [145] T. Kurosawa, R. Hasegawa, and T. Yagihashi, *Hydrogen Reduction of Nickel Oxide under High Pressure*, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **13**, 265–271 (1972).
- [146] M. Haruta, *Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications*, *Gold Bull.* **37**, 27–36 (2004).

- [147] R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution*, Nano Letters **4**, 1343–1348 (2004).
- [148] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. K. Ghosh, and T. Pal, *Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process*, J. Phys. Chem. C **111**, 4596–4605 (2007).
- [149] M. Chandra and Q. Xu, *Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts*, J. Power Sources **168**, 135–142 (2007).
- [150] M. Valden, S. Pak, X. Lai, and D. W. Goodman, *Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO₂ catalysts*, Catal. Lett. **56**, 7–10 (1998).
- [151] J. Richardson, *X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen*, Appl. Catal., A **246**, 137–150 (2003).
- [152] Q.-S. Fu, Y.-Q. Xue, Z.-X. Cui, and M.-F. Wang, *Study on the Size-Dependent Oxidation Reaction Kinetics of Nanosized Zinc Sulfide*, J. Nanomater. **2014**, 1–8 (2014).
- [153] D. J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Amsterdam and Boston and London: Elsevier 2008.
- [154] N. Bahlawane, E. Fischer Rivera, K. Kohse-Höinghaus, A. Brechling, and U. Kleineberg, *Characterization and tests of planar Co₃O₄ model catalysts prepared by chemical vapor deposition*, Appl. Catal., B **53**, 245–255 (2004).
- [155] Y. J. Wan, J. L. Li, and D. H. Chen, *Kinetic characterization of the reduction of silica supported cobalt catalysts*, J. Therm. Anal. Calorim. **90**, 415–419 (2007).
- [156] B. Tomić-Tucaković, D. Majstorović, D. Jelić, and S. Mentus, *Thermogravimetric study of the kinetics of Co₃O₄ reduction by hydrogen*, Thermochim. Acta **541**, 15–24 (2012).
- [157] K. Nanda, S. Sahu, and S. Behera, *Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems*, Phys. Rev. A **66**, 013208–013208–8 (2002).
- [158] C. Yang and S. Li, *Investigation of cohesive energy effects on size-dependent physical and chemical properties of nanocrystals*, Phys. Rev. B **75**, 165413–165413–5 (2007).
- [159] M. Attarian Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, and Z. H. Barber, *Modeling the cohesive energy and melting point of nanoparticles by their average coordination number*, Solid State Commun. **145**, 432–437 (2008).
- [160] G. Guisbiers, *Size-dependent materials properties toward a universal equation*, Nanoscale Res. Lett. **5**, 1132–1136 (2010).

- [161] S. Jia, C.-H. Hsia, and D. H. Son, *In Situ Study of Room-Temperature Oxidation Kinetics of Colloidal Co Nanocrystals Investigated by Faraday Rotation Measurement*, J. Phys. Chem. C **115**, 92–96 (2011).
- [162] H. Mehrer, ed., *Diffusion in Solid Metals and Alloys*. Berlin: Springer-Verlag 1990.
- [163] M. Cardona, P. Fulde, K. v. Klitzing, H.-J. Queisser, R. Merlin, H. Störmer, and H. Mehrer, *Diffusion in Solids*. Berlin: Springer 2007.
- [164] W. Sprengel, *Diffusion in Nanocrystalline Materials*, in *Nanostructured Materials*, 331–364, Elsevier 2007.
- [165] F. Bourgeois, P. Gergaud, H. Renevier, C. Leclere, and G. Feuillet, *Low temperature oxidation mechanisms of nanocrystalline magnetite thin film*, J. Appl. Phys. **113**, 13510–13510–8 (2013).
- [166] J. B. Hudson, *Surface science: An introduction*. New York: Wiley 1998.
- [167] B. Albalbaki and R. J. Hill, *On molecular diffusion in nanostructured porous media: interfacial exchange kinetics and surface diffusion*, Proc. R. Soc. A **468**, 3100–3120 (2012).
- [168] J. He, D. Jing, and G. Vidali, *Atomic oxygen diffusion on and desorption from amorphous silicate surfaces*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 3493–3500 (2014).
- [169] J. A. Medford, A. C. Johnston-Peck, and J. B. Tracy, *Nanostructural transformations during the reduction of hollow and porous nickel oxide nanoparticles*, Nanoscale **5**, 155–159 (2012).
- [170] Z. Cui, H. Duan, Y. Xue, and P. Li, *An investigation of the general regularity of size dependence of reaction kinetics of nanoparticles*, J. Nanopart. Res. **17**, (2015).
- [171] V. V. Pushkarev, K. An, S. Alayoglu, S. K. Beaumont, and G. A. Somorjai, *Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics*, J. Catal. **292**, 64–72 (2012).
- [172] K. A. Connors, *Chemical kinetics: The study of reaction rates in solution*. New York: VCH 1990.
- [173] J. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro, and M. Awano, *Preparation and characterization of the Sb-doped TiO₂ photocatalysts*, J. Mater. Sci. **36**, 949–955 (2001).
- [174] W. J. Moore and W. Paterno, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*. Berlin: de Gruyter 1990.
- [175] P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov, G. V. Pankina, J.-S. Girardon, and E. Quinet, *In situ characterization of the genesis of cobalt metal particles in silica-supported Fischer-Tropsch catalysts using Foner magnetic method*, Appl. Catal., A **306**, 108–119 (2006).

- [176] M. Martin, U. Koops, and N. Lakshmi, *Reactivity of solids studied by in situ XAS and XRD*, Solid State Ionics **172**, 357–363 (2004).
- [177] T. Reitz, P. Lee, K. Czaplewski, J. Lang, K. Popp, and H. Kung, *Time-Resolved XANES Investigation of CuO/ZnO in the Oxidative Methanol Reforming Reaction*, J. Catal. **199**, 193–201 (2001).
- [178] M. A. Newton, A. J. Dent, S. Diaz-Moreno, S. G. Fiddy, and J. Evans, *Rapid Phase Fluxionality as the Determining Factor in Activity and Selectivity of Highly Dispersed, Rh/Al₂O₃ in deNO_x Catalysis*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **41**, 2587–2589 (2002).
- [179] P. C. Thüne, C. J. Weststrate, P. Moodley, A. M. Saib, J. van de Loosdrecht, J. T. Miller, and J. W. Niemantsverdriet, *Studying Fischer–Tropsch catalysts using transmission electron microscopy and model systems of nanoparticles on planar supports*, Catal. Sci. Technol. **1**, 689 (2011).
- [180] D. Schanke, A. M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnanes, and A. Holmen, *Study of the deactivation mechanism of Al₂O₃-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts*, Catal. Lett. **34**, 269–284 (1995).
- [181] Z.-j. Wang, S. Skiles, F. Yang, Z. Yan, and D. W. Goodman, *Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by cobalt*, Catal. Today **181**, 75–81 (2012).
- [182] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, *Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts*, J. Phys. Chem. B **102**, 10871–10878 (1998).
- [183] S. Bonanni, K. Aït-Mansour, M. Hugentobler, H. Brune, and W. Harbich, *An experimental setup combining a highly sensitive detector for reaction products with a mass-selected cluster source and a low-temperature STM for advanced nanocatalysis measurements*, Eur. Phys. J. D **63**, 241–249 (2011).
- [184] S. Bonanni, K. Aït-Mansour, W. Harbich, and H. Brune, *Effect of the TiO₂ reduction state on the catalytic CO oxidation on deposited size-selected Pt clusters*, J. Am. Chem. Soc. **134**, 3445–3450 (2012).
- [185] H. N. Ok and J. G. Mullen, *Evidence of Two Forms of Cobaltous Oxide*, Phys. Rev. **168**, 550–562 (1968).
- [186] H. E. Swanson, M. C. Morris, and E. H. Evans, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards Monograph 25 - Section 4. Washington: US. Government Printing Office 1966.
- [187] M. Winter, *webelements.com - Cobalt: crystal structure*, 2015, http://www.webelements.com/cobalt/crystal_structure.html.
- [188] R. Kannan and M. S. Seehra, *Percolation effects and magnetic properties of the randomly diluted fcc system Co_pMg_{1-p}O*, Phys. Rev. B **35**, 6847–6853 (1987).

- [189] B. Mills, *Ball-and-stick model of the unit cell of Co_3O_4* , 2010, [http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\(II,III\)_oxide#/media/File:Cobalt\(II,III\)-oxide-unit-cell-2006-CM-perspective-3D-balls.png](http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt(II,III)_oxide#/media/File:Cobalt(II,III)-oxide-unit-cell-2006-CM-perspective-3D-balls.png).
- [190] S. Hirai and W. L. Mao, *Novel pressure-induced phase transitions in Co_3O_4* , Appl. Phys. Lett. **102**, 041912 (2013).
- [191] N. Vandamme, E. Janssens, F. Vanhoutte, P. Lievens, and C. van Haesendonck, *Scanning probe microscopy investigation of gold clusters deposited on atomically flat substrates*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, S2983–S2999 (2003).

EIGENE PUBLIKATIONEN

LISTE DER EIGENEN PUBLIKATIONEN

- SB-1** *Pronounced Size Dependence in Structure and Morphology of Gas-Phase Produced, Partially Oxidized Cobalt Nanoparticles under Catalytic Reaction Conditions*
S. Bartling, C. Yin, I. Barke, K. Oldenburg, H. Hartmann, V. von Oeynhausen, M.-M. Pohl, K. Houben, E.C. Tyo, S. Seifert, P. Lievens, K.-H. Meiwes-Broer, and S. Vajda
ACS nano **9**, 5984 (2015)
- SB-2** *Morphological Impact on the Reaction Kinetics of Size-Selected Cobalt Oxide Nanoparticles*
S. Bartling, M.-M. Pohl, K.-H. Meiwes-Broer, and I. Barke
J. Chem. Phys. **143**, 114301 (2015)
- SB-3** *Structure of AuSi nanoparticles on Si(111) from reflection high-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy*
S. Bartling, I. Barke, K. Sell, S. Polei, V. von Oeynhausen, and K.-H. Meiwes-Broer
Eur. Phys. J. D **63**, 225 (2011)

WEITERE VERÖFFENTLICHUNGEN

- A 'holistic' approach to heterogeneous ultrananocatalysis: CO oxidation by alumina-supported Pt₁₀ clusters*
C. Yin, F.R. Negreiros, G. Barcaro, L. Sementa, E.C. Tyo, S. Bartling, K.-H. Meiwes-Broer, S. Seifert, A. Beniya, H. Hirata, N. Isomura, S. Nigam, C. Majumder, Y. Watanaabe, A. Fortunelli, and S. Vajda
zur Veröffentlichung eingereicht
- Supported silver clusters as nanoplasmonic transducers for protein sensing*
P. Fojan, M. Hanif, S. Bartling, H. Hartmann, I. Barke, and V.N. Popok
Sens. Actuators, B **212**, 377 (2015)
- The 3D-architecture of individual free silver nanoparticles captured by X-ray scattering*
I. Barke, H. Hartmann, D. Rupp, L. Flückiger, M. Sauppe, M. Adolph, S. Schorb, C. Bostedt, R. Treusch, C. Peltz, S. Bartling, T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, and T. Möller
Nat. Commun. **6**, (2015)

Ex situ investigations of MOCVD-grown gallium nitride nanowires using reflection high energy electron diffraction

A. Voitkans, L. Dimitrochenko, P. Kulis, S. Bartling, I. Barke, K.-H. Meiwes-Broer, and I. Tale

IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **23**, 012038 (2011)

KONFERENZ- UND TAGUNGSBEITRÄGE

S. Bartling, I. Barke, K. Sell, S. Polei, V. von Oeynhausen und K.-H. Meiwes-Broer, RHEED Study of Au-induced Surface Reconstructions and 3D AuSi Nanoparticles, DPG-Frühjahrstagung 2010, Regensburg, März 2010, Vortrag

S. Bartling, I. Barke, K. Sell, S. Polei, V. von Oeynhausen und K.-H. Meiwes-Broer, RHEED Study of Au-induced Surface Reconstructions and 3D AuSi Nanoparticles, CSI 2010, Stratford (England), September 2010, Poster

S. Bartling, H. Hartmann, V. Popok, I. Barke, K. Sell, S. Polei, V. von Oeynhausen und K.-H. Meiwes-Broer, RHEED Study of grown AuSi Nanoparticles on Si(111) and deposited Cu Clusters, DPG-Frühjahrstagung 2011, Dresden, März 2011, Poster

S. Bartling, H. Hartmann, V. Popok, I. Barke, V. von Oeynhausen und K.-H. Meiwes-Broer, Study of Structure and Behaviour of Deposited Size-Selected Copper Clusters Produced by Magnetron Sputtering, ACSIN-11, St. Petersburg (Russland), Oktober 2011, Poster

S. Bartling, H. Hartmann, V. Popok, I. Barke und K.-H. Meiwes-Broer, Silver Nanoparticles for Catalytic Reactions: A RHEED Study, CSI 2012, Lyon (Frankreich), September 2012, Poster

S. Bartling, I. Barke, H. Hartmann und K.-H. Meiwes-Broer, Supported Silver Nanoparticles for Catalytic Reactions: A RHEED Study, DPG-Frühjahrstagung 2013, Regensburg, März 2013, Vortrag

S. Bartling, I. Barke, H. Hartmann, S. Jäger und K.-H. Meiwes-Broer, Structural Changes of Cobalt Nanoparticles during Chemical Reactions: A RHEED Study, DPG-Frühjahrstagung 2014, Dresden, April 2014, Vortrag

S. Bartling, I. Barke, H. Hartmann, S. Jäger und K.-H. Meiwes-Broer, Structural Changes of Cobalt Nanoparticles during Oxidation and Reduction on Al_2O_3 films: A RHEED Study, CSI 2014, Milano (Italien), Juni 2014, Poster

S. Bartling, I. Barke, und K.-H. Meiwes-Broer, Activation Energies for Chemical Reactions of size-selected Cobalt Oxide Clusters determined by Electron Diffraction, DPG-Frühjahrstagung 2015, Berlin, März 2015, Vortrag

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle gilt mein Dank Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer für die Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können.

Ein ganz besonders großes Dankeschön gilt meinem direkten Betreuer Dr. Ingo Barke. Auch wenn es manchmal nicht einfach war, sich in seinen vollen und immer voller werdenden Terminkalender zu drängeln, hatte er doch immer ein offenes Ohr für allerlei Probleme und Fragen mit Experiment, Auswertung und Igor Pro. In vielen gemeinsamen Diskussionen fügten sich die teilweise seltsam erscheinenden und für uns beide neuen Erkenntnisse der Reaktionskinetik zu einem überaus interessanten Bild und schließlich der vorliegenden Arbeit zusammen.

Ebenso möchte ich mich bei Dr. habil. Stefan Vajda von den Argonne National Laboratories in Chicago bedanken. Dank ihm war es mir möglich, an einer Strahlzeit an der Advanced Photon Source teilzunehmen und das System Cobalt, aus dem letztendlich diese Arbeit entstanden ist, näher kennenzulernen. Ebenso möchte ich mich bei Eric C. Tyo, Sönke Seifert, Chunrong Yin und Ghian Kwon für die tolle Messzeit, Zusammenarbeit und Zeit in den USA bedanken. Außerdem sei Prof. Dr. Peter Lievens und Kelly Houben für die Deposition der kleinen Cluster und die damit verbundene Erweiterung des betrachteten Größenbereichs gedankt.

Ein extra großes Dankeschön gilt Dr. Marga-Martina Pohl (LIKAT), Dr. Viola von Oeynhausen und Kevin Oldenburg für die vielen TEM-Aufnahmen. Ohne diese wären wir manchmal wirklich auf dem Holzweg gewesen.

Steve Jäger möchte für den Aufbau des Vakuummoffers im Rahmen seiner Bachelorarbeit danken. Glücklicherweise hat er auch an die Depositionskammer gepasst und somit viele Depositionen erst ermöglicht. Ebenso danke ich der feinmechanischen Werkstatt des Instituts um Herrn Tofaute und Frank Richter für die tolle Zusammenarbeit und wertvollen Diskussionen über so manche Konstruktionsidee.

Viola von Oeynhausen, Kristian Sell, Vladimir Popok, Stefan Polei, Hannes Hartmann und Kevin Oldenburg danke ich für die lockere Arbeitsatmosphäre, die interessanten Tagungsreisen sowie für die physikalischen und nichtphysikalischen Diskussionen im Labor, Büro, auf Tagung oder während der „Scientific Discussion“ nach Feierabend.

Last but not least geht ein riesengroßes Dankeschön an meine Freundin Doreen, meine Eltern und meinen Bruder sowie meine Freunde. Sie haben mich beim Entstehen dieser Arbeit immer uneingeschränkt unterstützt und auch in schwierigen und stressigen Zeiten für die nötige Portion Ablenkung gesorgt. Ganz besonders möchte ich nochmal Doreen danken, sie hat sich als Geisteswissenschaftlerin mit vollem Einsatz durch diese Arbeit gequält, so manches Komma ergänzt und ihr Entstehen mit regem Interesse verfolgt.